



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Skaidulinių medžiagų ekstrakcija iš ryžių perdirbimo
šalutinių produktų ir jų fizikinių-cheminių bei funkcinių
savybių įvertinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Kristina Valentavičiūtė

Projekto autorė

Vyr. m. d. dr. Daiva Žadeikė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Skaidulinių medžiagų ekstrakcija iš ryžių perdirbimo
šalutinių produktų ir jų fizikinių-cheminių bei funkcinių
savybių įvertinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Maisto mokslas ir sauga (6211FX011)

Kristina Valentavičiūtė

Projekto autorė

Vyr. m. d. dr. Daiva Žadeikė

Vadovė

Doc. dr. Ina Jasutienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kristina Valentavičiūtė

**Skaidulinių medžiagų ekstrakcija iš ryžių perdirbimo
šalutinių produktų ir jų fizikinių-cheminių bei funkcinių
savybių įvertinimas**

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 mokėjusi;
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.>>

Kristina Valentavičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Valentavičiūtė, Kristina. Skaidulinių medžiagų ekstrakcija iš ryžių perdirbimo šalutinių produktų ir jų fizikinių-cheminių bei funkcinių savybių įvertinimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė vyr. m. d. dr. Daiva Žadeikė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: ryžių sėlenos, frakcionavimas, maistinės skaidulos, ekstrakcija, ultragarsas, celiulazė.

Kaunas, 2021. 68 p.

Santrauka

Keičiantis vartotojų valgymo įpročiams ir augant didesnės maistinės vertės maisto poreikiui, mokslo pasaulyje vystomos technologijos, skirtos išgauti vertingus komponentus iš vaisių, daržovių ir grūdų perdirbimo šalutinių produktų, kurie galėtų būti panaudoti kaip funkciniai komponentai maisto gamybai. Darbo tikslas – pritaikyti apdorojimą ultragarsu tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulinių medžiagų (SK) ekstrakcijos iš ryžių perdirbimo šalutinių produktų efektyvumui didinti ir įvertinti jų fizikines-chemines ir funkcines savybes. Eksperimentui atlikti pasirinktos ryžių malimo metu susidaranti antrinė maisto žaliava – ryžių sėlenos (RS), kurios nėra racionaliai panaudojamos, nepaisant jose esančių vertingų komponentų, tokių kaip maistinės skaidulos. Darbe taikytas sausas frakcionavimas, siekiant išgauti RS frakciją su didesniu SK kiekiu. Pirmajame darbo etape, SK ekstrakcijos karštu vandeniu efektyvumui įvertinti, naudotas RS apdorojimas ultragarsu (UG). Taikant kompozicinį eksperimento planą, optimizuota apdorojimo UG temperatūra ir trukmė, parinktas medžiagos ir vandens santykis didžiausiai tirpių vandenyje (TSK) ir netirpių skaidulinių medžiagų (NSK) išėigai gauti. Pagal gautus eksperimentinius duomenis sudarytas patikimas matematinis modelis TSK ir NSK išėigoms prognozuoti (atitinkamai $R^2 = 0,856$ ir $R^2 = 0,847$) ir nustatytos optimalios apdorojimo ultragarsu sąlygos (50 °C, 30 min, žaliavos / vandens santykis 1:4). Šiomis sąlygomis apdorojant RS ultragarsu ir ekstrahuojant karštu vandeniu, galima išgauti 6,68 g/100 g s.m. TSK ir 22,69 g/100 g s.m. NSK. Antrajame darbo etape, TSK ir ŠSK išgavimui taikyti skirtingi ekstrakcijos metodai (ekstrakcija karštu vandeniu ir šarmu; ekstrakcija hidrolizuojant celiulaze ir ekstrakcija ultragarsu). Ekstrakcija ultragarsu nustatyta kaip efektyviausias būdas TSK, NSK ir ŠSK išgauti (atitinkamai 20,61; 72,59; 22,46 %). Išekstrahuotų skirtingais būdais TSK ir ŠSK mėginių mikrostruktūros analizė parodė, kad ekstrakcijos sąlygos turi įtakos SK dalelių dydžiui ir jų paviršiaus plotui, pluošto struktūros homogeniškumui. SK sudarančių sacharidų kokybinė analizė ir FT-IR analizė parodė, kad TSK mėginiuose vyrauja piranozės formos (heksozių), o ŠSK – furanozės formos (pentozių ir heksozių) liekanos. Rezultatai parodė, kad ekstrakcijos sąlygos turi reikšmingos įtakos TSK ir ŠSK technologinėms ir bioaktyvioms savybėms.

Valentavičiūtė, Kristina. Extraction of Dietary Fibre from Rice Processing By-Products and Evaluation of Their Physico-Chemical and Functional Properties. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Daiva Žadeikė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: rice bran, fractionation, dietary fiber, extraction, ultrasound, cellulase.

Kaunas, 2021. 68.

Summary

Because the growing demand for higher nutritional value food, the technologies for isolation of valuable components from fruit, vegetable and grain processing by-products that could be used as functional components for food production are of great interest in scientific world. The aim of the work was to apply ultrasonic treatment in the case to increase the efficiency of soluble and insoluble dietary fiber (SK) extraction from by-products of rice processing industry and to evaluate their physicochemical and functional properties. The secondary food raw material formed during rice milling – rice bran (RS), which are not rationally used despite the valuable components they contain was chosen for the experiment. Dry fractionation of raw material was applied in order to obtain RS fraction with higher SK content. In the first stage of the work, ultrasound (UG) was used for RS treatment to evaluate the efficiency of SK extraction with hot water. Using a composite experimental design, the temperature and time of UG treatment were optimized and the material-to-water ratio was selected to obtain the highest water-soluble (TSK) and insoluble fiber (NSK) yields. Based on the obtained experimental data, a reliable mathematical model for predicting TSK and NSK yields ($R^2 = 0,856$ and $R^2 = 0,847$, respectively) was developed and optimal ultrasonic treatment conditions (50 °C, 30 min, raw material / water ratio 1:4) were determined. By treatment with ultrasound RS and extraction with hot water under these conditions, 6,68 g / 100 g s.m. TSK and 22,69 g / 100 g s.m. NSK. In the second stage of the work, different extraction methods (extraction with hot water and alkali; extraction by cellulase hydrolysis and ultrasonic extraction) were used to extract TSK, NSK and ŠSK. Ultrasonic extraction was found to be the most efficient method for recovering TSK, NSK and ŠSK (20,61; 72,59; 22,46 %, respectively). Microstructure analysis of TSK and ŠSK samples extracted in different ways showed that the extraction conditions affect the size of SK particles and their surface area, the homogeneity of the fiber structure. Qualitative analysis of SK saccharides and FT-IR analysis showed that residues of pyranose form (hexoses) predominate in TSK samples, while residues of furanose form (pentoses and hexoses) predominate in ŠSK samples. The results showed that the extraction conditions have a significant effect on the technological and bioactive properties of TSK and ŠSK.

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	9
SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	10
ĮVADAS.....	11
1. LITERATŪRINĖ DALIS	13
1.1. Ryžių perdirbimo produktai ir jų panaudojimas.....	13
1.2. Pagrindiniai ryžių sėlenų cheminės sudėties komponentai	14
1.3. Maistinės skaidulinės medžiagos ir jų funkcinės savybės.....	15
1.3.1. Maistinių skaidulinių medžiagų funkcinės savybės ir poveikis sveikatai	17
1.3.2. Maistinių skaidulų technologinės savybės	19
1.4. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos metodai	20
1.4.1. Pagrindiniai ekstrakcijos metodai.....	20
1.4.2. Alternatyvūs ekstrakcijos metodai	23
1.4.3. Ekstrahavimas ultragarsu.....	23
2. TYRIMO OBJEKTAI IR METODAI.....	25
2.1. Tyrimo objektai	25
2.2. Tyrimo metodai	25
2.2.1. Žaliavos cheminės analizės metodai	25
2.2.2. Technologinių savybių nustatymo metodai.....	27
2.2.3. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos metodai	28
2.2.4. Skaidulinių medžiagų išskyrimas	29
2.2.5. Sacharidų analizė efektyviaja skysčių chromatografija	29
2.2.6. Skirtingų ekstrakcijos metodų įtakos, išskirtoms skaidulinėms medžiagoms, tyrimas	30
2.2.7. Duomenų statistinė analizė ir apdorojimo ultragarsu parametrų optimizavimas	31
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	32
3.1. Ryžių sėlenų technologinės savybės	32
3.2. Skaidulinių medžiagų išgavimas iš ryžių sėlenų ir jų frakcijų, taikant ekstrakciją karštu vandeniu	32
3.3. Vieno faktoriaus eksperimentas vandenyje tirpių ir netirpių skaidulų ekstrakcijos sąlygų parinkimui, taikant apdorojimą ultragarsu	33
3.3.1. Temperatūros įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai	34
3.3.2. Žaliavos ir vandens santykio įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai.....	35
3.3.3. Apdorojimo ultragarsu trukmės įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai	35
3.4. Apdorojimo ultragarsu sąlygų optimizavimas maksimaliam vandenyje tirpių ir netirpių skaidulų išgavimui iš ryžių sėlenų.....	36
3.5. Palyginamasis skirtingų metodų skaidulinių medžiagų ekstrakcijai iš ryžių sėlenų įvertinimas.....	39
3.6. Skirtingų ekstrakcijos sąlygų įtakos, išskirtų skaidulinių medžiagų mikrostruktūrai, fizikinėms-cheminėms ir funkcinėms savybėms, tyrimai	42
3.6.1. Tirpių vandenyje ir šarmuose skaidulinių medžiagų funkcinė grupių analizė.....	42
3.6.2. Skaidulinių medžiagų mikrostruktūros pokyčių analizė optiniu mikroskopu.....	44
3.6.3. Skaidulinių medžiagų mikrostruktūros pokyčių analizė skenuojančiu mikroskopu	45
3.6.4. Skaidulinių medžiagų technologinės savybės	46
3.6.5. Skaidulinių medžiagų funkcinės savybės	48

IŠVADOS	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	52
DARBO REZULTATŲ PUBLIKAVIMAS	61
PRIEDAI	62

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulų kiekiai (g/100 g) įvairiuose maisto šaltiniuose [7].....	17
2 lentelė. Nuriebintų ryžių sėlenų (RS) pagrindiniai cheminės sudėties komponentai (g/100 g s.m.).....	25
3 lentelė. Fermentiniai preparatai ir jų charakteristikos	25
4 lentelė. Nuriebintų ryžių sėlenų (g/100 g s.m.) technologinės savybės	32
5 lentelė. Eksperimento kintamieji ir gauti faktiniai rezultatai, prognozuojamos vertės ir paklaidos.....	37
6 lentelė. ANOVA rezultatai Y_1 modeliui.....	37
7 lentelė. ANOVA rezultatai Y_2 modeliui.....	38
8 lentelė. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų iš ryžių sėlenų technologinės savybės	47
9 lentelė. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų antioksidacinis aktyvumas.....	49

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. TSK ir NSK kiekiai (A) ir išeigos (B) gautos iš nuriebintų ryžių sėlenų, taikant ekstrakciją karštu vandeniu.....	33
2 pav. Apdorojimo ultragarsu (2 W/cm^2 , 40 min, $m/v = 1:3$), temperatūros (A), m/v santykio (B) (40 min, $50 \text{ }^\circ\text{C}$), trukmės (C) (1:4; $50 \text{ }^\circ\text{C}$) įtaka vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK) skaidulų išgavimui. BSK – bendras skaidulinių medžiagų kiekis	34
3 pav. Priklausomybės tarp eksperimentinių ir teorinių vandenyje tirpių (A) ir netirpių (B) skaidulinių medžiagų kiekių.....	39
4 pav. A – vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK), šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulų kiekiai ir bendras skaidulų kiekis (BSK), B – jų išeigos iš nuriebintų ryžių sėlenų, taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. EKV – ekstrakcija karštu vandeniu, EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze, EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu, EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze	40
5 pav. Redukuojančių sacharidų kiekis TSK (A) ir ŠSK (B) ekstraktuose, pritaikius skirtingus ekstrakcijos metodus nuriebintoms RS apdoroti. Mėginiai: EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – hidrolizė celiulaze; EUG – ekstrakcija ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija ultragarsu ir celiulaze	41
6 pav. FT-IR spektras, TSK (A) ir ŠSK (B) skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų ($>500 \mu\text{m}$) skirtingais ekstrakcijos metodais: KV – ekstrakcija karštu vandeniu; C – ekstrakcija celiulaze; UG+C – ekstrakcija ultragarsu ir celiulaze; UG – ekstrakcija ultragarsu. RSN – nuriebintos ryžių sėlenos; T – elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumas	43
7 pav. Optinio mikroskopo vaizdai (didinimas 100x), TSK (A) ir ŠSK (B) skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų ($>500 \mu\text{m}$), taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. Mėginiai: 1 – EKV, 2 – EC, 3 – EUG+C, 4 – EUG	44
8 pav. Skanuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos nuotraukos (didinimas 1000x), A – TSK ir B – ŠSK skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų ($>500 \mu\text{m}$), taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. Mėginiai: 1 – EKV, 2 – EC, 3 – EUG+C, 4 – EUG	45
9 pav. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų iš ryžių sėlenų GAP. EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze; EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze.....	48

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

AA – antioksidacinis aktyvumas;

ABTS^{•+} – 2,2'-azino-bis-3-etilbenziazolin-6-sulfono rūgšties katijono laisvasis radikalas;

ANOVA – duomenų dispersinė analizė;

DNS – 3,5-dinitrosalicilo rūgštis;

DPPH – 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo laisvasis radikalas;

EC – ekstrakcija celiulaze;

EKV – ekstrakcija karštu vandeniu;

EUG – ekstrakcija ultragarsu;

EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir hidrolizuojant celiulaze kartu;

NSK – vandenyje netirpios skaidulinės medžiagos;

RI – ryžių išspaudos;

RM – ryžių miltai;

Rs – redukuojantys sacharidai;

RS – ryžių sėlenos;

SK – maistinės skaidulos;

ŠSK – šarme tirpios skaidulinės medžiagos;

TSK – vandenyje tirpios skaidulinės medžiagos;

UG – ultragarsas.

ĮVADAS

Mokslo pasaulyje vis labiau domimasi įvairiais vaisių, daržovių ir grūdų perdirbimo metu susidaranciais šalutiniais produktais, kurių dideli kiekiai lieka nepanaudoti arba panaudojami neracionaliai. Iki šiol šalutiniai gamybos produktai keldavo tik ekonomines ir taršos problemas, pastaruoju metu jie sulaukia dėmesio kaip potencialūs funkcinių ingredientų šaltiniai. Siekiama žemės ūkio ir maisto perdirbimo pramonėje susidarancius šalutinius produktus panaudoti, jiems suteikiant pridėtinę vertę. Racionalus tokių atliekų panaudojimas yra labai svarbi ES politikos, kurioje daugiausia dėmesio skiriama ekologiškai tvaresniam atliekų tvarkymui, dalis [1,2].

Šio projekto metu gilinamasi į grūdų perdirbimo metu susidaranciu antrinių žaliavų valorizacijos į biologiškai vertingus komponentus technologijų vystymą, įvertinant jų galimą panaudojimą funkcinių maisto produktų gamybai. Viena iš grūdų perdirbimo metu susidaranciu ir naudingų bioaktyvių komponentų turtingų antrinių žaliavų yra ryžių sėlenos. Ryžių sėlenos yra ryžių malimo proceso šalutinis produktas, kurio pasaulinė gamyba sudaro 48 milijonus tonų per metus [3]. Didžioji sėlenų dalis naudojama gyvūnų pašarams gaminti arba išmetama. Pastaruoju metu ryžių sėlenos sulaukia vis didesnio mokslininkų dėmesio ne tik dėl to, kad yra plačiai prieinamos, pigios, bet ir dėl vertingų komponentų, tokių kaip baltymai, riebalai, fitosteroliai, fenoliniai junginiai ir maistinės skaidulos [4]. Panaudojant ryžių sėlenų naudingus komponentus maisto produktų gamybai, galima gerokai sumažinti bendrą augalinių produktų perdirbimo atliekų kiekį, padidinti vertingų junginių išėigas ir sukurti naujus funkcinius maisto produktus [5]. Alternatyvūs metodai grūdų sėlenoms, susidarancioms malimo metu, funkcionalizuoti, ir biotechnologiniai metodai, skirti natūraliai vertingiems komponentams išgauti, gali būti sėkmingai taikomi funkcinių maisto produktų gamyboje.

Viena pagrindinių vertingų medžiagų, esančių grūdų perdirbimo šalutiniuose produktuose, yra maistinės skaidulinės medžiagos (SK), kurios pagal tirpumą vandenyje yra skirstomos į tirpiąsias ir netirpiąsias. Tirpiąsias skaidulines medžiagas (TSK) sudaro vandenyje tirpūs polisacharidai: pektinai, β-gliukanai, dervos ir kai kurios hemiceliuliozės. Netirpiųjų skaidulinių medžiagų (NSK) pagrindiniai komponentai yra celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas [6, 7]. Maistinės skaidulos yra pagrindiniai augalų ląstelių sienelių komponentai, kurie yra nehidrolizuojami žmogaus virškinimo trakto fermentų, tačiau gali būti iš dalies suskaidomi storajame žarnyne gaubtinės žarnos mikrofloros [8]. TSK ir NSK skiriasi ne tik savo sudėtiniais komponentais, tirpumu, bet ir fiziologinėmis funkcijomis. Tirpiųjų skaidulų komponentai absorbuoja vandenį ir skrandyje sudaro į gelį panašią klampią masę. Tai lemia didesnę sotumo jausmą, lėtesnę žarnyno tranzitą, mažesnę glikemijos indeksą dėl atidėto skrandžio ištuštinimo ir lėtesnės gliukozės absorbcijos plonajame žarnyne. Netirpiosios skaidulos dėl vandens absorbavimo padidina išmatų tūrį, taip pat sumažina žarnyno patologijas ir gerina jo veiklą, padeda palaikyti žarnyno mikroflorą ir sukuria palankią terpę probiotinių kultūrų bakterijoms daugintis [9, 10, 11].

Maistinės skaidulos pasižymi ne tik organizmo funkcijas gerinančiomis savybėmis, bet ir gali turėti įtakos maisto gaminių technologinėms savybėms. Maistinių skaidulų technologinės savybės yra susijusios su gelių formavimu, klampumo didėjimu, emulsijų stabilizavimu, vandens įgėrimu, brinkumu, aliejaus absorbcijos pajėgumu ir kt. [1, 12]. Šios savybės leidžia integruoti skaidulines medžiagas į įvairių maisto produktų, tokių kaip duonos kepiniai, mėsos gaminiai, uogienės, marmeladai, sudėtį, nes taip pagerinamos jų fizikinės cheminės savybės [2, 11]. Nors iš ryžių perdirbimo šalutinių produktų išskirtos maistinės skaidulos yra aukštos kokybės, dėl didelės jas sudarančių komponentų molekulinės masės ir kompleksinės struktūros yra blogai įsisavinamos, todėl

jų panaudojimas maisto produktų gamybai yra ribotas, ypač netirpiųjų SK, dėl mažesnio funkcionalumo.

Skaidulinių medžiagų ekstrakcijai taikomi įvairūs fizikiniai, cheminiai ir biotechnologiniai žaliavos apdorojimo metodai, lemiantys išskirtų SK fizikines-chemines ir funkcines savybes, taip pat jų įsisavinamumą. Žaliavos apdorojimo metu pažeidžiama augalinės kilmės ląstelių sienelių struktūra, suardomi maistinių skaidulų ir kitų ląstelių komponentų kompleksai, nutraukiami glikozidiniai ryšiai polisacharidų molekulėse. Dėl šių procesų ištirpę skaidulų komponentai iš žaliavos matricos difunduoja į tirpiklį ir yra išgryninami [1]. Tačiau įprastinis tokių komponentų ekstrahavimas reikalauja daug laiko, energijos ir didesnių tirpiklio kiekių [13]. Cheminis SK išgavimo metodas – šarminė ekstrakcija naudojama išskirti netirpiosios skaidulų frakcijos komponentus (hemiceliulozes), taip padidinant jų funkcionalumą ir panaudojimo galimybes. Fizikinis žaliavos apdorojimas – ekstrakcija karštu vandeniu yra dažnai naudojamas metodas maistinėms skaiduloms išgauti, tačiau proceso greitis nėra didelis, o aukšta temperatūra ir ilga ekstrakcijos trukmė paskatina polisacharidų skilimą ir sumažina jų aktyvumą [6, 14]. Efektyviai SK ekstrakcijai gali būti taikomi inovatyvūs būdai, tokie kaip apdorojimas ultragarsu ir fermentinė hidrolizė. Ekstrakcija ultragarsu (EUG) reikšmingai sumažina ekstrakcijos trukmę, energijos poreikį ir tirpiklio kiekį, todėl laikoma ekologiškesne technologija. EUG, kaip neterminis ekstrahavimo būdas, leidžia išgauti aukštos kokybės junginius, išlaikant jų funkcionalumą [13, 15]. Tačiau kiekvienai maisto žaliavai reikia optimizuoti EUG parametrus, tokius kaip temperatūra, apdorojimo trukmė, skystosios ir kietosios fazės santykis.

Darbo tikslas – pritaikyti apdorojimą ultragarsu tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulinių medžiagų ekstrakcijos iš ryžių perdirbimo šalutinių produktų efektyvumui didinti ir įvertinti jų fizikines-chemines ir funkcines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. įvertinti sauso frakcionavimo įtaką ryžių žaliavos technologinėms savybėms, tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulinių medžiagų pasiskirstymui;
2. nustatyti ekstrakcijos karštu vandeniu (EKV) įtaką tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulinių medžiagų išgavimui;
3. optimizuoti apdorojimo ultragarsu parametrus (temperatūrą, trukmę, medžiagos / vandens santykį), taikant kartu su EKV, maksimaliai vandenyje tirpių ir netirpių skaidulinių medžiagų ekstrakcijai iš ryžių sėlenų;
4. palyginti skirtingų ekstrakcijos būdų (ekstrakcijos karštu vandeniu; ekstrakcijos celiulaze ir ultragarsu ir jų kombinacijos) įtaką tirpių bei netirpių vandenyje ir tirpių šarme skaidulinių medžiagų išgavimo iš ryžių sėlenų efektyvumui;
5. išanalizuoti išgautų tirpių vandenyje ir tirpių šarme skaidulinių medžiagų fiziko-chemines ir funkcines savybes.

1. LITERATŪRINĖ DALIS

1.1. Ryžių perdirbimo produktai ir jų panaudojimas

Javai priklauso žolinių augalų šeimai (*Gramineae*) ir yra auginami dėl valgomųjų jų grūdų ar branduolio komponentų. Javai sudaro didžiausią visų pasėlių dalį dėl savo panaudojimo maistui ir pašarams. Juos lengva sandėliuoti ir gali būti pritaikyti daugybės maisto produktų gamyboje. Javų grūdai yra perdirbami – malami, siekiant pašalinti pluoštinį sėlenų sluoksnį. Jos sudaro išorinius grūdų sluoksnius. Malimo metu sėlenos yra atskiriamos nuo krakmolingos endospermo sluoksnio. Taip susidaro šalutinis grūdų malimo produktas. Nors išoriniuose grūdų sluoksniuose yra susikaupę didžiausi kiekiai mikroelementų, šalutiniai perdirbimo produktai nėra plačiai naudojami maisto gamybai. Mikroelementų ir kitų naudingų medžiagų turtingi grūdų perdirbimo šalutiniai produktai daugiausiai yra naudojami pagerinti gyvūnų mitybą [16].

Ryžiai yra plačiai vartojami daugelyje pasaulio šalių. Žaliavinius (neapdorotus) ryžius sudaro baltas krakmolingas branduolys, kurį dengia sėlenų sluoksnis. Dėl savo spalvos rudieji ryžiai nėra patrauklūs vartotojui, todėl yra poliruojami, t. y. pašalinamas sėlenų sluoksnis ir taip gaunami baltieji ryžiai, kurie yra patrauklesni [17]. Ryžių šlifavimo proceso metu susidaro šalutinis produktas – ryžių sėlenos [4]. Sėlenos sudaro 10 % visos ryžių masės ir turi daugiausiai maistinių medžiagų [4, 18]. Sėlenos sudarytos iš perikarpio, sėklų apvalkalo, aleurono sluoksnio, gemalo ir nedidelės krakmolingos endospermo dalių [19]. Sėlenų sudėtis priklauso nuo grūdų tipo, branduolio dydžio, formos ir brandos, gemalo dydžio, perikarpio storio. Taip pat didelę įtaką sėlenų sudėčiai turi grūdų laikymo trukmė ir sąlygos, procesai vykstantys prieš malimą ir malimo metu, naudojama malimo įranga, malimo laipsnis [16]. Po ryžių malimo gautos sėlenos yra šviesios spalvos, saldaus skonio ir švelniai skrudintų riešutų kvapo. Jos gali būti smulkios, miltelių pavidalo ar dribsnių formos, o tekstūra priklauso nuo stabilizacijos proceso [17].

Nors ryžių sėlenų gamyba kasmet vis didėja, tik nereikšmingi kiekiai yra panaudojami kaip maisto ingredientai (5–10 %) dėl žemo jų priimtimumo [16]. Dideli kiekiai šio ryžių perdirbimo šalutinio produkto yra tiesiog išmetami arba panaudojami gyvūnų pašarui, nors turi vertingų maisto komponentų: baltymų, vitaminų, mineralų, maistinių skaidulų [4, 19]. Šis ryžių perdirbimo produktas gali būti panaudotas įvairiuose maisto produktuose: užkandžiuose, kepiniuose, produktuose be gliutimo, gėrimuose, mėsos gaminiuose. Dėl savo funkcinių savybių ryžių sėlenos maisto produktuose gali veikti kaip stabilizuojanti medžiaga [20].

Kita ryžių sėlenų panaudojimo sritis yra maistinio aliejaus gamyba. Šio proceso metu žaliava apdorojama aukštoje temperatūroje, inaktyvuojant fermentą lipazę. Apdorojimas aukštoje temperatūroje skatina baltymų denatūraciją, todėl išlaisvinamos su baltymais kompleksus sudarančios maistinės skaidulos. Riebalams pašalinti iš ryžių sėlenų gali būti taikomas apdorojimas tirpikliais: heksanu ar butanu. Lyginant su heksano kaip tirpiklio panaudojimu riebalų ekstrahavime, apdorojimas butanu turi daugiau privalumų, tokių kaip mažą kainą, mažesnis garų slėgis, tinkamumas vartoti maisto produktų gamyboje be apribojimų [21]. Pašalinus aliejų, gaunamos nuriebinos ryžių sėlenos, kuriose gausu vertingų komponentų, tokių kaip maistinės skaidulos, vitaminai. Tačiau šiuo metu jos nepakankamai panaudojamos ir yra nebrangiai parduodamos. Dėl nepatrauklaus skonio nuriebintų ryžių sėlenų panaudojimas yra labai mažas, todėl jų vertingi komponentai taip pat yra mažai panaudojami ir pritaikomi [4, 22].

Viena iš pagrindinių rudųjų ryžių ir ryžių sėlenų mažesnio vartojimo priežasčių yra trumpas galiojimo laikas dėl didelio lipidų kiekio sėlenose [23]. Ryžių sėlenų pritaikymą maisto pramonėje riboja jų greitas gedimas dėl fermentų lipazės ir lipoksidazės veikimo [16, 19]. Šie fermentai greitai hidrolizuoja lipidus į laisvasias riebalų rūgštis ir glicerolį, tai lemia drastišką sėlenų kokybės sumažėjimą [18]. Norint efektyviai panaudoti ryžių sėlenas, iškart po jų gavybos rekomenduojama inaktyvuoti lipazę, kuri atsakinga už sėlenų sudedamųjų dalių hidrolizę. Pritaikius įvairias ryžių sėlenų stabilizavimo technologijas, pavyzdžiui, apdorojimą mikrobangomis, šis šalutinis ryžių perdirbimo produktas gali būti sėkmingai panaudotas [17]. Ryžių sėlenų tinkamumas vartoti gali būti prailgintas, taikant terminio apdoravimo būdus, pavyzdžiui, apdorojimą garais, taip denatūruojant fermentus. Siekiant sumažinti apdoravimo poveikį junginių bioaktyvumui, gali būti naudojamas žaliavos autoklavavimas (kaitinimas slėgyje) trumpą laiką [16, 23] arba apdorojimas ultragarsu žemose temperatūrose [24]. Stabilizuotos ryžių sėlenos turi priimtina skonį, ilgesnį vartojimo terminą ir geresnį komponentų tirpumą [18].

Šiuo metu mokslo pasaulyje vis labiau skiriamas dėmesys vertingų komponentų, turinčių specifinę naudą sveikatai, išgavimui iš nebrangių grūdų perdirbimo šalutinių produktų [16]. Keičiantis vartotojų įpročiams, augant sveikesnio, maistinės vertės atžvilgiu vertingesnio maisto poreikiui, funkcinis maistas ir funkcinio maisto komponentai tampa vis populiareni [16]. Be to, augant susirūpinimui dėl sintetinių antioksidantų naudojimo, plečiama natūralių augalinės kilmės antioksidantų tyrimų sritis. Ryžių sėlenų ekstraktas laikomas efektyviu natūraliu konservantu, kuris gali būti panaudojamas įvairiuose maisto produktuose [16]. Dėl minėtų funkcinių savybių ryžių sėlenos maisto produktuose gali veikti kaip stabilizuojanti medžiaga [20].

1.2. Pagrindiniai ryžių sėlenų cheminės sudėties komponentai

Ryžių sėlenos pasižymi aukšta maistine verte dėl sudėtyje esančių baltymų, riebalų ir maistinių skaidulų [21]. Baltymų kiekis ryžių sėlenose nustatytas ribose 10–17 % [17, 21, 22]. Ryžių baltymai pasižymi hipoalerginėmis savybėmis ir gerina virškinimą. Ryžių sėlenų baltymuose gausu nepakeičiamųjų aminorūgščių, tokių kaip triptofanas, histidinas, cisteinas ir argininas. Aukšta baltymų maistinė vertė leidžia panaudoti juos specialios paskirties maisto produktų (kūdikių maisto) gamyboje [17, 21, 23]. Riebalų kiekis šioje žaliavoje gali svyruoti nuo 12 iki 22 % [17, 22]. Priklausomai nuo žaliavos, bendras maistinių skaidulų kiekis stabilizuotose ryžių sėlenose svyruoja nuo 25 iki 40 %. Palyginimui, avižų sėlenose yra beveik dvigubai mažiau maistinių skaidulų, tačiau ryžių sėlenose yra mažesni tirpiųjų skaidulų kiekiai (7–13 %), likusį kiekį sudaro netirpiosios skaidulos [17, 20].

Nuriebtos ryžių sėlenos ir jų natūralūs komponentai vis plačiau panaudojami funkcinės paskirties maisto produktų, turtingų biologiškai, fiziologiškai aktyvių medžiagų, gamybai [11]. Ryžių sėlenose gausu vitamino E, tiamino, niacino ir mineralų – aliuminio, calcio, chloro, geležies, magnio, mangano, fosforo, kalio, natrio, cinko [17, 19]. Be baltymų, riebalų, maistinių skaidulų, vitaminų, mineralų, ryžių sėlenose gausu kitų bioaktyvių komponentų, tokių kaip fitosteroliai (β -sitosterolis, stigmasterolis, kapesterolis), fenolinės rūgštys (kavos, kumarino, fitino, ferulo rūgštys), karotinoidai (α -karotinas, β -karotinas, liuteinas ir likopenas) [23]. Šie komponentai pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu, dėl kurio gali prisidėti prie organizmo biologinių funkcijų gerinimo. Dėl sudėtyje esančių įvairių bioaktyvių komponentų ryžių sėlenos gali būti panaudotos maisto produktuose, juos papildant naudingomis medžiagomis, kuriant naujas funkcinio maisto receptūras.

1.3. Maistinės skaidulinės medžiagos ir jų funkcinės savybės

Viena iš pagrindinių fitocheminių medžiagų, esančių grūdų sėlenose, yra maistinės skaidulinės medžiagos. Maistinių skaidulų terminas buvo įvestas 1950 m, nurodyti augalų ląstelių sienelės sudarančioms medžiagoms. Vėliau šis terminas pradėtas vartoti, apibūdinant augalinės kilmės polisacharidus, kurie nėra virškinami ir absorbuojami virškinimo trakte [8]. Šiandien maistinės skaidulos apibrėžiamos kaip valgomos augalų dalys, sudarytos iš polisacharidų, oligosacharidų ir lignino. Šios augalų dalys yra sunkiai virškinamos arba atsparios virškinimui žmogaus plonajame žarnyne, t. y. nėra hidrolizuojamos žmogaus virškinimo trakto fermentų, tačiau gali būti iš dalies suskaidomos storajame žarnyne dėl gaubtinės žarnos mikrofloros [6, 25]. Pagal tirpumą maistinės skaidulos yra klasifikuojamos į dvi rūšis:

1. tirpiosios skaidulinės medžiagos (TSK);
2. netirpiosios skaidulinės medžiagos (NSK) [10].

Skaidulinės medžiagos susideda iš šių dviejų frakcijų, kurių kiekviena pasižymi specifinėmis savybėmis ir funkcijomis žmogaus organizme [20]. Maistinėms skaiduloms priskiriama augalinės kilmės celiuliozė, ligninas, hemiceliuliozė, pektinai, dervos ir kiti polisacharidai bei oligosacharidai. TSK sudaro tokie polisacharidai, kaip β -gliukanai, pektinas, dervos, kai kurios hemiceliuliozės. NSK pagrindiniai komponentai yra celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas. Jos dar vadinamos struktūrinėmis skaidulomis, nes įeina į augalų ląstelių sienelių sudėtį [6, 7]. Ląstelių sienelėse šie trys polimerai formuoja stabilią kompleksinę struktūrą – lignoceliuliozę. Jos struktūroje celiuliozė yra apsupta hemiceliuliozės sluoksniu ir įterpta į hemiceliuliozės-lignino komplekso matricą. Dėl lignoceliuliozės struktūros stabilumo sunku išskirti atskirus ląstelės sienelės komponentus [26].

Pektinai priskiriami vandenyje tirpiems polisacharidams ir yra greitai fermentuojami žmogaus žarnyno bakterijų [27]. Tai pirminės augalų ląstelės komponentai, sudaryti iš 300–1000 D-galakturno rūgšties vienetų, sujungtų α -(1→4)-glikozidiniais ryšiais [28, 29]. Nesubrendusiuose vaisiuose yra didelis kiekis pektino, kuris padeda palaikyti formą [30]. Dėl struktūroje esančių hidroksigrupių ir polinkio sudaryti vandeninilius ryšius, pektinai pasižymi geba formuoti gelius. Dėl šios savybės pektinai yra naudojami kaip pakaitalas gyvūninės kilmės želatinai [28]. Pektinas yra natūralus maisto priedas, plačiai naudojamas maisto pramonėje kaip tirštiklis, gebantis susijungti su kitų maisto matricoje esančių junginių aktyviomis funkcinėmis grupėmis [1, 29].

β -gliukanai – tai klampūs ir vandenyje tirpūs ne krakmolo polisacharidai, sudaryti iš D-gliukozės monomerų [12]. Tai linijinės struktūros polisacharidas, kuriame gliukozės liekanos sujungtos β -(1→3) ir β -(1→4) jungtimis. Javų grūduose β -gliukanai sutelkti endospermo sluoksniu ląstelių sienelėse ir aleurono sluoksnyje [31]. Nors β -gliukanai yra gerai tirpūs, jie nėra hidrolizuojami žmogaus virškinimo trakto fermentų. β -gliukanų tirpumas vandenyje priklauso nuo struktūros [32] ir gali būti pagerintas skaidant fermentais, apdorojant rūgštimis ar šarmais, veikiant ultragarso bangomis [33].

Didžiąją dalį (37 %) visų maistinių skaidulų ryžių sėlenose sudaro hemiceliuliozės – heterogeniniai polisacharidai, esantys augalų ląstelių sienelėse ir susijungę kovalentiniais, vandenilniais ryšiais, joniniais ir hidrofobiniais sąveikomis su kitais ląstelės sienelės komponentais, tokiais kaip celiuliozė, baltymai, ligninas [34]. Hemiceliuliozės yra amorfinės struktūros polisacharidai, kurių molekulės sudarytos iš trumpesnių grandinių ir pasižymi šakotesne struktūra nei celiuliozė. Tai lemia kai kurių hemiceliuliozių tirpumą vandenyje, hidrolizavimą praskiestais rūgščių ar šarmų tirpalais.

Hemiceliuliozės sudarytos iš 500–3000 monomerų vienetų, tokių kaip gliukozė, manozė, galaktozė, arabinozė ir ksilozė [35]. Pagrindinė, ypač javuose vyraujanti, hemiceliuliozių sudedamoji dalis yra arabinoksilanai. Javų grūduose arabinoksilanai randami krakmolingoje endospermo dalyje (miltuose) ir išoriniuose sluoksniuose (sėlenose) kaip pagrindiniai ląstelių sienelių komponentai. Arabinoksilanai yra ne krakmolo polisacharidai, kurie gali veikti kaip maistinės skaidulos, t. y. jie nehidrolizuojami virškinimo trakto fermentų, bet veikiant žarnyno mikroflorai, yra anglies šaltinis žarnyne dauginančioms bakterijoms [27]. Tik nedidelis kiekis šių polisacharidų yra tirpūs vandenyje, tačiau tirpsta šarmuose [22]. Javų arabinoksilanai sudaryti iš β -(1→4)-glikozidiniai ryšiais sujungtų D-ksilopiranozilo liekanų, prie kurių, kaip šoninės grandinės, prisijungę arabifuranozės monomerai. Lyginant šių polisacharidų struktūrą skirtingose žaliavose, arabinoksilanai iš ryžių turi labiau išsišakojusią ksilano pagrindinę grandinę nei iš kviečių, rugių ir miežių. Taip pat jie turi daugiau galaktozės ir gliukurono rūgšties liekanų. Šoninių grandinių laipsnis ir pasiskirstymas yra svarbūs fizikocheminių arabinoksilanų savybių veiksniai. Arabinoksilanų struktūra lemia, kad jų vandeninių tirpalų klampumas yra didelis [27]. Dėl gebėjimo sudaryti gelius, biologinio suderinamumo su žmogaus organizmu, biologinio skaidomumo, hemiceliuliozės ir jų sudedamosios dalys – arabinoksilanai naudojami vaistų gamyboje, kapsuliavime, emulsijų gamyboje [35].

Celiuliozė sudaro apie 27 % visų maistinių skaidulų [22]. Tai didelės molekulinės masės homopolimeras, kuris sudarytas iš β -(1→4)-glikozidiniai ryšiais sujungtų gliukozės molekulių. Tai labiausiai paplitęs polisacharidas Žemėje. Celiuliozė gali sudaryti 7000–15000 gliukozės monomero vienetų. Celiuliozė yra pagrindinė augalų ląstelių sienelių sudedamoji dalis. Ji netirpsta vandenyje ir daugumoje organinių tirpiklių. Vandenyje gali šiek tiek brinkti, nes pasižymi higroskopiskumu. Išgryninti celiuliozės milteliai yra baltos spalvos, beskoniai, bekvapiai. Žmogaus organizme, priešingai nei atrajojančių gyvūnų, nėra fermento celiulazės, kuris hidrolizuoja šį polisacharidą ir nutraukia glikozidinius ryšius tarp gliukozės molekulių. Celiuliozė gaubtinę žarną pasiekia beveik nepažeistos struktūros, todėl žmogaus organizmui nesuteikia energijos [28, 30, 36].

Kitas vandenyje netirpių skaidulų komponentas – ligninas sudaro apie 5 % visų maistinių skaidulų [22]. Ligninas yra kietas ir patvarus koniferilo, kumarilio ir sinaptilio alkoholio polimeras, kuris stangrina ląstelės sienelę [28]. Ląstelės sienelėje ligninas yra glaudžiai susijungęs su maistines skaidulas sudarančiais polisacharidais, ypač arabinoksilanais [27]. Žarnyne ligninas jungiasi su tulžies rūgštimis ir sudaro netirpius junginius, taip apsaugant nuo jų absorbcijos – pasisavinimo. Lignino gausu vaisiuose (obuoliuose, citrusiniuose vaisiuose) ir šakninėse daržovėse, tokiose kaip morkos [7].

Maistinių skaidulų pagrindiniai šaltiniai yra žemės ūkio pramonės šalutiniai produktai (atliekos), tokie kaip: žievelės, minkštimas, stiebai, šerdys, sėklos. Šie augalų perdirbimo produktai dažniausiai yra nebrangūs [25]. Gerai tirpiųjų skaidulų šaltiniais laikomi jūrų dumbliai, vaisiai, daržovės, javų sėlenos (ypač avižų ir miežių), ankštiniai augalai [16]. Nesmulkinti grūdai yra pagrindinis netirpiųjų skaidulų šaltinis [17].

Maistinių skaidulų kiekiai įvairiuose augaluose pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Tirpiųjų ir netirpiųjų skaidulų kiekiai (g/100 g) įvairiuose maisto šaltiniuose [7]

Skaidulų šaltinis	TSK	NSK	Bendras SK
Avižių pluoštas	1,5	73,6	75,1
Ryžių sėlenos	4,7	46,7	51,4
Obuolių pluoštas	13,9	48,7	62,6
Pomidorų pluoštas	8,3	57,6	65,9
Miežių sėlenos	3,0	67,0	70,0
Džiovintos baltosios pupelės	4,3	13,4	17,7

1.3.1. Maistinių skaidulinių medžiagų funkcinės savybės ir poveikis sveikatai

Maistinės skaidulos dėl savo maistinės vertės ir naudos sveikatai plačiau tyrinėti pradėtos nuo 1970 metų [37]. Paskutiniaisiais metais vis daugiau tyrimų ir mokslinių straipsnių patvirtina maistinių skaidulų teigiamą poveikį žmogaus sveikatai [16]. Sukaupti tyrimų rezultatai rodo, kad maistinių skaidulų vartojimas turi teigiamą įtaką, kovojant su įvairiomis lėtinėmis ligomis, todėl vis daugiau produktų yra papildomi maistinėmis skaidulomis [9, 37]. Tokie produktai turi pridėtinę vertę, t. y. turi ne tik mitybinę vertę, skonines savybes, bet ir fiziologinį poveikį sveikatai, todėl yra vadinami funkciniais maisto produktais [11]. Literatūros šaltiniuose minima, kad tokių produktų vartojimas ir maistinių skaidulų įtraukimas į mitybos racioną gali prisidėti prie:

- kūno svorio reguliavimo [38];
- koronarinės širdies ligos (vainikinių širdies arterijų ligos) rizikos sumažėjimo [39];
- medžiagų apykaitos reguliavimo [40];
- padidėjusio storosios žarnos funkcijos efektyvumo [9];
- kai kurių vėžinių ligų prevencijos [23].

Teigiamas poveikis sveikatai yra glaudžiai susijęs su bioaktyviais komponentais, sujungtais su maistinėmis skaidulomis, ypač aktyviais mažų molekulių komponentais, tokie kaip fenoliniai junginiai. Naujausi tyrimai rodo, kad šie junginiai yra atsakingi už maistinių skaidulų antioksidacinį aktyvumą [19, 41, 42]. Virškinimo trakto fermentų nesuskaidytos ir plonojoje žarnoje neabsorbuotos maistinės skaidulos kartu su jų matricoje esančiais fenoliniais junginiais pasiekia storąją žarną ir joje sukuria antioksidacinę aplinką [42]. Maistinių skaidulų, kaip antioksidantų, poveikis dažniausiai pasireiškia laisvųjų radikalų šalinimu, lipidų peroksidacijos slopinimu, antioksidacinių fermentų aktyvumo padidėjimu žmogaus kūne ir chelatuotų metalų jonų adsorbcija [43]. Tai padeda sumažinti vėžinių susirgimų riziką.

Naudingomis fiziologinėmis savybėmis pasižyminčios skaidulinės medžiagos paprastai gaunamos iš grūdų, vaisių, daržovių ir ankštinių augalų. Pastaraisiais metais daug dėmesio skiriama skaidulų išgavimo technologijoms iš vaisių žievės, sėklų, šerdžių. Pažymėtina, kad tyrimų objektu dažniausiai pasirenkama pigesnės ir pakankamai išteklių turinčios žaliavos. Nustatyta, kad šių medžiagų įtraukimas į mitybos racioną sumažina diabeto, storosios žarnos vėžio, arteriosklerozės, nutukimo, širdies ir kraujagyslių ligų riziką [38, 43].

Tirpiosios ir netirpiosios skaidulinės medžiagos skiriasi ne tik savo sudėtiniais komponentais, tirpumu, bet ir savo fiziologinėmis funkcijomis [9]. Vandenyje tirpios maistinės skaidulos daugiausia skirtos augalų ląstelėms kaupti ir sekrecijai [6]. Tirpieji bendrųjų skaidulų komponentai atlieka svarbų vaidmenį, mažinant glikemijos indeksą ir cholesterolio kiekį plazmoje [39], imunomoduliacinį

aktyvumą [4], užkertant kelią gaubtinės ir tiesiosios žarnos vėžiui [25]. Lyginant su netirpiosiomis, tirpiosios skaidulos turi didesnę gelių sudarymo gebą [4]. Pektinai, dervos, vandenyje tirpios hemiceliuliozės yra laikomos natūraliais gelius formuojančiais komponentais. Tirpiosios skaidulos veikia kaip gelis – žarnyne jos tampa želatinos formos ir sulaiko didesnę vandens kiekį išmatose. Naudingas tirpiųjų skaidulų poveikis siejamas su sunkiųjų metalų, amoniako, tulžies rūgščių ir cholesterolio absorbcija [11, 43], žarnyno mikrofloros pagerėjimu [10]. Moksliniais tyrimais įrodyta, kad tirpiųjų skaidulų vartojimas gali padėti sumažinti cholesterolio ir gliukozės kiekį kraujyje diabetu sergantiems žmonėms [9, 17].

Netirpi maistinių skaidulų frakcija yra susijusi su vandens absorbcija ir virškinimo reguliavimu [9]. Pagrindiniai netirpiųjų skaidulinių medžiagų komponentai – hemiceliuliozė, celiuliozė, ligninas pasižymi dideliu vandens brinkimo ir sulaikymo pajėgumu. Šios savybės padeda palaikyti sotumo jausmą, padidina išmatų tūrį [10]. Dėl to sumažėja nutukimo tikimybė, vidurių užkietėjimo rizika, hemorojaus patologija [17, 43]. Taip pat jos gali padėti palaikyti žarnyno mikrofloros augimą, slopinti kasos lipazės aktyvumą, skatinti peristaltikos procesą [4, 10]. M. Champ'as ir F. Guillon'as [40] teigia, kad maistines skaidulas priimta vartoti ligų prevencijai ir jų valdymui, nes šios medžiagos turi teigiamą poveikį visam virškinimo traktui ir metabolinei veiklai.

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad maistines skaidulas galima priskirti žmogaus žarnyną kolonizuojančių bakterijų augimo substratams [27]. Maistinių skaidulų veikimas žarnyne yra panašus į prebiotinių savybių turinčių junginių. Dėl žarnyno mikrofloros iš dalies fermentuotos maistinės skaidulos yra tinkamas substratas gerosioms bakterijoms dauginantis. Taip pat skaidulos savo paviršiuje gali absorbuoti toksinus, ligas sukeliančias bakterijas [10, 11]. Pagal J.W. Anderson'ą ir kt. [44], maistinių skaidulų vartojimas yra naudingas, mažinant kūno svorį, kovojant su vidurių užkietėjimu, refluksu, taip pat dėl prebiotinių savybių, kurios padeda stiprinti imuninę sistemą, stimuliuojant naudingų bakterijų augimą gaubtinėje žarnoje.

Maistinių skaidulų savybė jungtis su riebalais ir cholesteroliu lėtina lipidų įsisavinimą virškinimo sistemoje. Maistinės skaidulos gali sulėtinti cholesterolio virsmą tulžies rūgštimis kepenyse ir taip sumažinti bendrojo cholesterolio lygį kraujyje ir mažo tankio (MTL) bei labai mažo tankio lipoproteinų (LMTL) cholesterolio frakcijų kiekį [10, 11]. Patekusios į skrandį ir žarnyną, maistinės skaidulos absorbuoja maiste esančią drėgmę ir riebalus, o išbrinkusios sudaro gelio pavidalo klampią didelio tūrio masę [45]. Tokios masės susidarymas lėtina skrandžio ištuštinimą ir maistinių medžiagų tranzitą per žarnyną [10], padidina sotumo jausmą, taip sumažėja suvartojamo maisto kiekis ir kartu gaunamos kalorijos. Vadinasi, skaidulinių medžiagų buvimas maisto produktuose padeda kovoti su kūno svorio augimu [38, 43]. Lėtesnis virškinimo proceso greitis lemia lėtesnę gliukozės absorbavimą į kraują iš plonosios žarnos, mažėjant jos koncentracijai kraujo serume ir sukeliant silpnesnę insulino atsaką [10, 38]. Klinikiniai tyrimai rodo, kad vartojant skaidulinius medžiagomis papildytą maistą, prisidedama prie 2 tipo diabeto prevencijos ir valdymo [45]. Pagal F. Ahmed'o, S. Sairam'o ir A. Urooj [32] tyrimus, įtraukus į mitybą maisto produktus, turtingus avižų ir miežių β-gliukanų, glikemijos indeksas ir insulino atsakas reikšmingai sumažėjo. Teigiama, kad toks poveikis susidarė dėl β-gliukanų funkcinių savybių, kitaip tariant, klampios masės sudarymo virškinamajame trakte. H.J. Im'o ir K.Y. Yoon'o [25] atlikti tyrimai parodė, kad tirpiosios skaidulos, išgautos iš grikių lukštų, pasižymi hipoglikeminiu ir hipolipideminiu poveikiu.

Skaidulinių medžiagų kiekiui maisto produktuose papildyti daugiausiai naudojama šalutiniai grūdinių kultūrų, tokių kaip kviečiai, kukurūzai, sorgai ir kitų grūdų, malimo produktai. Visos anksčiau

aptartos fiziologines organizmo funkcijas gerinančios maistinių skaidulų savybės didina jų panaudojimo galimybes maisto pramonėje. Skaidulinėmis medžiagomis gali būti papildyti konditerijos kepiniai, krekeriai, užkandžiai, gėrimai, padažai, mėsos konservai ir daugelis kitų produktų. Suaugusiems rekomenduojamas su maistu gaunamas maistinių skaidulų kiekis svyruoja nuo 25 iki 38 gramų per dieną [46].

1.3.2. Maistinių skaidulų technologinės savybės

Maistinės skaidulos pasižymi ne tik nauda sveikatai, bet ir turi įtakos gaminių technologinėms savybėms [11]. Maistinės skaidulos yra vertingas funkcinis ingredientas dėl savo gebėjimo modifikuoti matricos, į kurią yra integruotas, struktūros savybes [1]. Šios medžiagos gali suteikti maisto produktams savitą tekstūrą, taip pat išsiskiria tirštinančiomis, gelio ir emulsijų sudarymo, stabilizuojančiomis savybėmis. Augalų polisacharidų funkcinės savybės didina galimybes juos panaudoti kaip pagalbines medžiagas (stabilizuojančius agentus, tirštiklius) maisto ir farmacijos pramonėje [34, 37].

Skaidulines medžiagas sudarančių polisacharidų funkcinės ir reologinės savybės priklauso nuo jų monosacharidų sudėties, fizikocheminių savybių ir sąveikos su vandeniu. Maistinės skaidulos pasižymi įvairiomis fizikinėmis-cheminėmis savybėmis: vandens sulaikymo pajėgumu, brinkimo geba, aliejaus ir riebalų surišimo pajėgumu, klampumu [20].

Maistinių skaidulų fizikinės-cheminės ir funkcinės savybės gali priklausyti nuo jų dalelių dydžio. Kuo mažesnis dalelių dydis, tuo didesnis paviršiaus plotas, tai lemia ir didesnę išeigą. Maistinių skaidulų dalelių dydžio pokyčiai gali paveikti jų struktūrą, poringumą ir savitą paviršiaus plotą, taip pat ir savybes, tokias kaip aliejaus ir vandens įgėrimas, brinkimo geba [43].

Kaip buvo minėta, iš įvairių maisto šaltinių išskirti polisacharidai, sudarantys maistines skaidulas, gali pasižymėti antioksidacinėmis savybėmis, nes jų pluošto matricoje yra antioksidacinių savybių turinčių junginių [2, 19]. Pavyzdžiui, ferulo rūgštis, pasižyminti antioksidaciniu poveikiu, yra kovalentinėmis jungtimis prisijungusi prie arabinoksilanų molekulių [1]. Antioksidacinėmis savybėmis pasižymintys junginiai sujungia laisvuosius radikalus, susidarant stabilioms formoms. Daugelis tyrėjų patvirtina, kad šie natūralūs ingredientai gali apsaugoti maisto produktus nuo oksidacinio poveikio [47]. Literatūroje minima, kad duonos kepinuose, turtinguose maistinių skaidulų, laikymo metu dėl antioksidacinio poveikio sumažėjo lipidų oksidacija ir laisvųjų riebalų rūgščių susidarymas [47]. Taip pat tokiu būdu sumažinus lipidų oksidacijos tikimybę, galima pagerinti vytintų produktų stabilumą [2].

Lyginant su netirpiomis skaidulinėmis medžiagomis, tirpioms būdingas didelis vandens sulaikymo pajėgumas, taip pat didesnis klampumas. Todėl viena svarbiausių tirpiųjų skaidulų savybė yra klampių tirpalų sudarymas. Tai padeda pagerinti produkto tekstūrą, juslines savybes, stabilumą, prailginant produkto tinkamumą vartoti. Todėl maisto pramonėje dažniau naudojamos tirpiosios maistinės skaidulos dėl jų didesnio dispergavimo vandenyje [25]. Maistinių skaidulų komponentai, pavyzdžiui, β -gliukanai, pridėti į duonos gaminius, suskaidomi dėl kvietiniuose miltuose esančios β -gliukanazės veikimo. Dėl to padidėja šių komponentų tirpumas ir klampumas. Vartojant duonos kepinus, turtingus šių bioaktyvių junginių, dėl jų klampumo savybės gali sumažėti gliukozės kiekis kraujyje ir insulino atsakas po valgio [48].

Ryžių sėlenų maistinės skaidulos pasižymi dideliu vandens ir aliejaus absorbcijos pajėgumu. Pagal A. Abdul-Hamid'ą ir Y.S. Luan'ą [37], ryžių sėlenų SK absorbuoja daugiau vandens nei kviečių sėlenų SK. Literatūroje teigiama, kad šių polisacharidų gebėjimas sulaikyti vandenį pasireiškia dėl laisvų polinių grupių jų molekulėse [11]. SK medžiagų vandens įgėrimo pajėgumas svarbus maisto produkto gamyboje vykstančiuose procesuose, tokiuose kaip krakmolo kleisterizacija, baltymų denatūracija, mielių ir fermentų inaktyvacija, aromato ir spalvos formavimas [37]. Be to, maistinių skaidulų įtraukimas į duonos tešlos receptūrą turi įtakos duonos kokybės parametrams. Literatūroje teigiama, kad arabinoksilanai, pridėti į duonos tešlą, konkuruoja su kitais ingredientais dėl vandens įgėrimo, ir tai turi įtakos duonos kepalų tūriui ir kietumui [27]. Pagal A. Abdul-Hamid'ą ir Y.S. Luan'ą [37], pridėjus nuo 5 ir 10 % maistinių skaidulų į tešlą, padidėja duonos minkštimo kietumas, lyginant su kepiniais be skaidulinių medžiagų priedo. Taip pat maistinės skaidulos turi įtakos tamsesnės plutos spalvos susidarymui, kepinio skoniui ir kvapui, tačiau tai yra priimtina vartotojui [37]. Reikia paminėti, kad maistinių skaidulų kiekis kepinyje gali sumažėti galimai dėl tirpiųjų maistinių skaidulų hidrolizės mielių fermentais arba dėl aukštos kepimo temperatūros.

Taigi dėl savo tekstūros ir skonio šios vertingos medžiagos gali būti lengvai integruojamos į maisto produktų ir gėrimų receptūras, nepabloginant jų juslinių savybių ir kokybės [11, 37]. Pavyzdžiui, jas galima naudoti įvairiuose produktuose be glitimo (duonoje, makaronuose, mėsos gaminiuose) kaip ingredientus, padedančius išvengti maisto struktūros modifikavimo ir stabilizuojančius riebią maistą [19]. Taip pat galima naudoti kaip riebalų pakaitalus dėl jų putojimo, emulsijas stabilizuojančių savybių ir gebėjimo formuoti didelio klampumo tirpalus [1]. Dėl maistinių skaidulų pajėgumo absorbuoti riebalus, galima sumažinti maltų mėsos gaminių terminius nuostolius, kurių metu prarandama didžioji dalis riebalų [2]. Integruotos į miltinių produktų sudėtį, SK gali padidinti duonos gaminių išėigą [11]. Tačiau dėl tirpiųjų skaidulų išteklių trūkumo padidėja produktų gamybos sąnaudos, todėl tirpiųjų maistinių skaidulų išgavimas iš šalutinių grūdų perdirbimo produktų yra svarbus, plėtojant jų panaudojimą maisto pramonėje [16, 43].

1.4. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos metodai

1.4.1. Pagrindiniai ekstrakcijos metodai

Ekstrahavimas yra svarbiausias bioaktyvių junginių, iš augalinės kilmės žaliavų, išgavimo etapas [49]. SK išgauti taikomi įvairūs fizikiniai, cheminiai ir biotechnologiniai žaliavų apdorojimai, siekiant suardyti skaidulų kompleksus su žaliavos matricoje esančiais kitais junginiais. Maistinių skaidulų ekstrakcijai naudojami metodai [4, 6, 50]:

- fizikiniai metodai (apdorojimas karštu vandeniu, mikrobangomis, ultragarsu, ekstruzija);
- cheminiai metodai (apdorojimas rūgštimis ar šarmais);
- biotechnologiniai metodai (apdorojimas fermentais).

Dėl nekovalentinės bei kai kuriais atvejais kovalentinės sąveikos, maistinių skaidulų komponentai sudaro kompleksus su baltymais ir krakmolu, taip susijungdami į stiprų struktūrinį tinklą [1]. Skaiduloms jungiantis su baltymais, susidaro sudėtingos matricos. Šių kompleksų susidarymas sumažina maistinių skaidulų ekstrakcijos efektyvumą ir jos išėigą. Įvairių ekstrakcijos metodų taikymas padeda suardyti skaidulų ir baltymų, skaidulų ir krakmolo kompleksus, nutraukti jungtis tarp jų, susilpninti ryšius tarp dalelių. Taip pat leidžia suardyti ląstelės sienelės struktūrą, hidrolizuoti baltymus ir krakmolą [21]. Pritaikius įvairius metodus, nutraukiami glikozidiniai ryšiai polisacharidų

molekulėse ir sumažinamas jų polimerizacijos laipsnis [4]. Visa tai padeda pagerinti skaidulų išgavimą iš augalinės žaliavos.

Ekstrahavimo metodo parinkimas yra svarbus faktorius tolimesniam išgautų skaidulų panaudojimui. Žaliavos apdorojimo sąlygos keičia tirpiųjų skaidulų sudėtį ir struktūrą, o tai nulemia jų fizikines, chemines ir funkcines savybes. Kiekvienas ekstrakcijos metodas turi savų privalumų ir trūkumų. Kai kurie iš jų gali pasižymėti ilga ekstrakcijos trukme, dideliu tirpiklių suvartojimu, sunkia temperatūros kontrole [43]. Nepriklausomai nuo pasirinkto ekstrakcijos metodo, ekstrakcijos procesui turi įtakos šie technologiniai parametrai [49, 51]:

- ekstrakcijos temperatūra;
- ekstrakcijos trukmė;
- tirpiklio ir žaliavos santykis;
- terpės pH;
- medžiagos dalelių dydis;
- tirpiklio tipas ir sudėtis;
- ekstrakcijos slėgis.

Naudingų komponentų išgavimo procesui didžiausią įtaką turi žaliavos dalelių dydis, ekstrakcijos temperatūra, trukmė, tirpiklio ir mėginio santykis. Kalbant apie ekstrahuojamosios medžiagos dalelių dydžio įtaką ekstrakcijos efektyvumui, esant smulkesnėms dalelėms, galimas geresnis tirpiklio įsiskverbimas į ekstrahuojamosios medžiagos matricą, todėl palengvėja ir ištirpusių medžiagų difuzija. Visa tai lemia didesnę ekstrakcijos efektyvumą. Aukšta ekstrakcijos temperatūra didina skaidulų tirpumą ir skatina difuzijos procesą. Tačiau esant per aukštai proceso temperatūrai, galimas tirpiklio garavimas ir mėginio komponentų suirimas. Ekstrahavimo efektyvumas didėja, ilgėjant proceso trukmei, tačiau iki tam tikros ribos – kol pasiekama ištirpusių komponentų pusiausvyra žaliavos matricos viduje ir išorėje [52]. Dėl per ilgos ekstrakcijos trukmės gali suirti vertingi komponentai ir sumažėti ekstrahuojamosios medžiagos kiekis [14]. Dažniausiai didesnis tirpiklio ir žaliavos santykis lemia didesnę ekstrahavimo išėigą, tačiau esant per dideliu tirpiklio kiekiui, reikalingas ilgesnis išgautų medžiagų sukonzentravimo laikas ir didesnis etanolio kiekis joms nusodinti [52]. Taigi ekstrahavimo efektyvumas priklauso nuo proceso sąlygų. Optimizuojant ekstrakcijos procesą, turi būti įvertinta kiekvieno technologinio parametro įtaka [49].

Ekstrahavimas karštu vandeniu yra vienas dažniausiai naudojamų būdų maistinėms skaiduloms išgauti iš įvairių vaisių ir daržovių. Proceso temperatūra parenkama intervale nuo 60 iki 100 °C, trukmė gali svyruoti nuo 20 minučių iki 12 valandų [1]. Terminiai procesai, vykstantys žaliavos matricoje, nutraukia glikozidinius ryšius polisacharidų molekulėse. Žaliavos struktūroje vykstant tokiems pokyčiams, ląstelės suyra, sumažėja dalelių dydis, todėl padidėja dalelių paviršiaus plotas, kartu kontaktavimas su tirpikliu [1, 53]. Žaliavą apdorojant karštu vandeniu, baltymai, veikiant aukštai temperatūrai, denatūruoja ir hidrolizuojasi, taip suardomas skaidulų ir baltymų tinklas, dėl ko lengviau išgryninamos skaidulinės medžiagos ir išgaunami didesni jų kiekiai [21]. Ekstrahavimas karštu vandeniu laikomas nesudėtingu ir saugiu metodu [14]. Metodo privalumu laikoma tai, kad naudojamas tirpiklis – vanduo nėra toksiškas ir jo pašalinimas dehidratacijos būdu yra pigesnis nei kitų tirpiklių. Tai nesukelia atliekų šalinimo problemų, susijusių su cheminiais metodais [53]. Nors šis ekstrakcijos būdas yra paprastas, tačiau nėra efektyvus trukmės atžvilgiu [6]. Aukšta žaliavos veikimo temperatūra ir ilga ekstrakcijos trukmė gali paskatinti išgautų polisacharidų skilimą ir sumažinti jų išėigą ir aktyvumą [13, 14]. Apdorojimas karštu vandeniu yra taikomas tirpiesiems

polisacharidams, ypač pektinams, išgauti [1]. Terminio apdorojimo metu struktūrinis pektinas virsta tirpiaisiais pektiniais, taip padidinant tirpiųjų skaidulų išeią, tačiau dėl ilgo kaitinimo pektinas gali būti suskaidomas [29]. Be to, dėl temperatūros poveikio gali sumažėti netirpiųjų skaidulų išeią, nes celiuliozės ir hemiceliuliozės iš dalies suskaidomos į trumpesnių grandinių angliavandenius [2].

Cheminės ekstrakcijos metu, naudojant rūgštis ar šarmus, maistinės skaidulos gali būti išskirstomos į atskiras frakcijas. Šis metodas reikalauja mažai kaštų, tačiau yra taršus aplinkosauginiu požiūriu. Skaidulų ekstrakcijos rūgštimis atveju, žaliavą apdorojant praskiesta sieros rūgštimi yra susilpninama ląstelės audinių struktūra, hidrolizuojama hemiceliuliozė ir sumažinamas celiuliozės kristališkumas [21]. Šarminės ekstrakcijos atveju, NaOH, KOH ir Ca(OH)₂ tirpalai naudojami suardyti kovalentiniams ir vandeniliams ryšiams tarp hemiceliuliozės ir kitų ląstelės sienelės komponentų. Chloras arba chloro dioksidas gali būti pridodamas ligninui skaidyti [22].

Cheminės ekstrakcijos būdu išskirtose maistinėse skaidulose gali likti nedideli kiekiai baltymų ir krakmolo. Norint gauti ypatingo grynumo maistines skaidulas, prieš ekstrakciją karštu vandeniu ir šarmais turi būti pašalinti krakmolai ir baltymai juos hidrolizuojančiais fermentais [6, 22]. H.Y. Celebioglu ir kt. [35] nustatė, kad po šarminės ekstrakcijos gautų hemiceliuliozių grynumas buvo didesnis nei po rūgštinės ekstrakcijos. Autoriai teigia, kad didesnis hemiceliuliozių grynumas buvo gautas, prieš apdorojimą šarmais pašalinus riebalus, krakmolą, baltymus ir tirpius sacharidus. Literatūroje teigiama, kad ekstrahuojant šarmais ar rūgštimi, nutraukiamas skaidulas jungiantis glikozidinis ryšys, dėl kurio netenkama 10–20 % celiuliozės, 30–40 % hemiceliuliozės ir 100 % tirpiųjų polisacharidų [43]. Be to, apdorojimas šarmų tirpalais gali paskatinti funkcinių arabinoksilanų grupių, tokių kaip ferulo rūgštis, atskilimą. Dėl to gali pasikeisti išskirtų polisacharidų funkcinės savybės arba gali būti visiškai prarandamas jų funkcionalumas [1, 54]. Cheminis netirpiųjų skaidulų komponentų išskyrimas iš žaliavos matricos plačiai naudojamas įvairiuose tyrimuose [22, 9].

Kitas, aplinkosauginiu požiūriu mažiau taršus metodas yra fermentinė ekstrakcija [54]. Tai pamatinis metodas, kuris naudojamas skaidulinėms medžiagoms išgauti. Fermentinei ekstrakcijai naudojami įvairūs fermentai, tokie kaip α -amilazė, amilogliukozidazė, proteazė, celiulazė, ksilanazė [43]. α -Amilazė ir amilogliukozidazė padeda hidrolizuoti žaliavos matricoje esantį krakmolą [19]. Žaliavą apdorojant proteaze, galima padidinti skaidulinių medžiagų ekstrakciją, nes kompleksuose sujungti baltymai yra suskaidomi iki peptidų ir aminorūgščių. Taip sumažėja ryšių kiekis tarp skaidulų ir baltymų ir išgryninami didesni skaidulų kiekiai [21]. Fermentinei hidrolizei naudojant celiulazę ir ksilanazę, suardoma ląstelės sienelės struktūra, paveikiant celiuliozės ir hemiceliuliozės molekules. Celiulazė skaido celiuliozę į gliukozės monomerus. Veikiant ksilanazei, arabinoksilanai gali būti suskaidomi iki pentozijų [55]. Tyrėjai H.J. Im'as ir K.Y. Yoon'as [25] panaudojus celiulazę ir ksilanazę, padidino tirpiųjų skaidulų išgavimą iš grikių lukštų. Įrodyta, kad veikiant fermentu endoksilanaze, vandenyje netirpių arabinoksilanų išgavimas gali būti toks pat efektyvus, kaip ir taikant cheminį metodą [54]. Fermentinės ekstrakcijos metodas yra netaršus, bet neefektyvus metodas energijos suvartojimo atžvilgiu [6]. Šis ekstrakcijos būdas yra laikomas sudėtingu dėl temperatūros ir pH reguliavimo, naudojant skirtingus fermentus, tai apsunkina procedūrą ir prailgina eksperimento laiką [43]. Prie proceso trūkumų ir riboto panaudojimo pramoninėje gamyboje priskiriamas mažas ekstrahuojamosios medžiagos kiekis, brangūs fermentai ir didelis etanolio kiekis, reikalingas skaiduloms nusodinti [19].

1.4.2. Alternatyvūs ekstrakcijos metodai

Pastaraisiais metais plėtojami moksliniai tyrimai, skirti SK ekstrakcijos procesams pagerinti taikant apdorojimą mikrobangomis. Elektromagnetinės mikrobangos 300 MHz – 300 GHz dažnių diapazone veikia kaip nejonizuojanti spinduliuotė [56]. Ši spinduliuotė sukelia molekulių judėjimą ir dipolių sukimąsi, dėl kurių elektromagnetinė spinduliuotė paverčiama šiluma [57]. Todėl mėginys sušyla ir padidėja vidinis slėgis ląstelėse, dėl ko įvyksta ląstelių sienelių plyšimai. Taip palengvinamas tikslinių komponentų judėjimas iš apdorojamos medžiagos matricos į tirpiklį. Tačiau šios spinduliuotės veikimas nesukelia molekulių struktūros pokyčių, todėl tik minimaliai suskaidomi ir prarandami tiksliniai komponentai [58]. Tikslinių komponentų išskyrimas iš medžiagos matricos, taikant apdorojimą mikrobangomis, skirstomas į tris etapus:

1. ištirpusių medžiagų atskyrimas nuo mėginio matricos dėl padidėjusios temperatūros ir slėgio;
2. tirpiklio difuzija mėginio matricoje;
3. ištirpusių medžiagų judėjimas iš mėginio matricos į tirpiklį [56].

Metodo pranašumu laikomas greitesnis mėginio kaitinimas ir sušilimas, mažesnis terminis junginių skilimas, mažas energijos suvartojimas ir didesnis ekstrakcijos efektyvumas [52, 58]. Ekstrakcija, kai taikomas žaliavos apdorojimas mikrobangomis, yra laikoma ekologiška technologija [52]. Lyginant su ekstrakcija karštu vandeniu, apdorojimas mikrobangomis ne tik padidina ekstrakcijos efektyvumą, bet ir sumažina tirpiklių sunaudojimą ir sutrumpina ekstrakcijos trukmę. Toks ekstrahavimo metodas plačiai taikomas natūraliems junginiams išgauti iš augalinių žaliavų ir jų šalutinių produktų [14, 56].

Tirpiosioms skaiduloms išgauti iš šalutinių grūdų perdirbimo produktų technologijų pažanga leido pritaikyti alternatyvų metodą – ekstruziją, kuris pasižymi ekonomiškumu, mažu energijos suvartojimu ir ekologiškumu [43]. Ekstruzija yra universali bei efektyvi technologija, naudojama tekstūrai ir maisto ingredientų funkcionalumui pagerinti, taikant įvairias drėgmės, šlyties, slėgio, trukmės ir temperatūros sąlygas. Ekstruzijos taikymas leidžia utilizuoti ir perdirbti įvairius grūdų šalutinius produktus, padidinant tokių maistinių medžiagų, kaip maistinės skaidulos, baltymai, krakmolai, virškinamumą [16]. Lyginant su kitomis technikomis, ekstruzijos technologija yra pranašesnė, atsižvelgiant į kainą, trukmę, produktyvumą, universalumą ir energijos poreikį. Ekstruzijos proceso metu žaliava yra termiškai apdorojama, veikiant aukštai temperatūrai ir slėgiui, taip pat šlyties jėgoms. Tuo metu žaliavoje vyksta įvairūs pokyčiai: krakmolo kleisterizacija, tarpusavio reakcijos tarp baltymų, kvapą sudarančių junginių formavimasis [7]. Moksliniai tyrimai rodo, kad ekstruzijos technologijos taikymas ne tik padidina tirpiųjų skaidulų išėigą, bet ir pagerina jų struktūrinės ir fizikinės cheminės savybes [4]. Taikant ekstruzijos technologiją, netirpiųjų skaidulų kiekis ryžių, avižų ir kviečių sėlenose sumažinamas iki 18 %, o tirpiųjų padidinamas iki 37 %. Toks ekstruzijos technologijos poveikis atsiranda dėl sraigto sukimosi greičio ir tarp skaidulų molekulių susidarančių įtempių, kurie paskatina cheminių ryšių nutraukimą, kartu susidaro mažesnės skaidulų dalelės, kurios yra tirpesnės [16].

1.4.3. Ekstrahavimas ultragarso

Kitas pažangus ekstrakcijos metodas – žaliavos apdorojimas ultragarso bangomis. Ši technologija atsirado pastaraisiais metais ir dėl kavitacinio efekto, kuris pagreitina šilumos ir masės pernešimą per pažeistas augalų ląstelių sienelės, vis plačiau taikoma vertingiems komponentams išgauti iš augalinių kilmės žaliavų [56]. Ultragarso bangos, priklausomai nuo dažnio, skirstomas į žemo dažnio (20–100 kHz), vidutinio (100 kHz–1 MHz) ir aukšto dažnio (1–10 MHz) [59].

Ultragarso bangos, sklisdamos per medžiagos terpę, sukuria pasikartojančius išsiplėtimo ir suspaudimo ciklus [57]. Todėl ultragarso veikimas skysčiuose sukelia akustinę kavitaciją, t. y. akustinį srautą, kuris skatina greitą dujų burbuliukų formavimąsi, augimą ir jų suirimą. Išsiplėtimo ciklo metu, susidaro kavitacijos burbuliukai, kurie yra užpildomi tirpiklio garais. Suspaudimo ciklo metu, burbuliukai ir juose esančios dujos yra suslegiamos, todėl žymiai padidėja temperatūra ir slėgis, tai paskatina dujų burbuliukų suirimą [21, 60]. Vykstant šiems reiškiniams, susidaro didelė šlyties ir mechaninė energija, kuri sukelia ląstelės sienelės ir membranos suirimą [21], dalelių dydžio sumažėjimą, padidėjusį kontaktavimą tarp tirpiklio ir ekstrahuojamosios medžiagos komponentų [14]. Ultragarsas medžiagos viduje gali sukelti stiprią vibraciją, greitėjimą ir galingą kavitaciją, kuri gali pažeisti augalų ląsteles, sumažinti augalų audinius tarp kiekvieno komponento, sustiprinti citoplazmos išsiskyrimą, difuziją ir tirpimą. Taigi ultragarso veikimas yra susijęs su ląstelių sienelių pažeidimais, dalelių dydžio sumažėjimu ir sustiprėjusiu masės pernešimu iš ląstelių į tirpiklį [61, 62].

Ultragarsas yra plačiai naudojamas maisto perdirbimo procesuose, nes ši technologija turi daugelį privalumų [13]. Taikant ultragarso technologiją, iš augalinių žaliavų galima išgauti aukštos kokybės bioaktyvius junginius [61]. Taip pat ši technologija efektyvi, siekiant išskirti mažos molekulinės masės medžiagas [62], termolabilius ir nestabilius junginius [52]. Ekstrahavimas, naudojant ultragarso, plačiai taikomas organiniams junginiams iš dirvožemio, gyvūnų ir augalų audinių išskirti [14].

Efektyviam komponentų iš augalinės žaliavos išgavimo procesui, taikant ekstrakciją ultragarsu (EUG), įtakos turi medžiagos dalelių dydis, tirpiklio kiekis, proceso temperatūra ir veikimo trukmė, UG bangų intensyvumas [57]. Taikant šį metodą, galima sumažinti proceso trukmę ir padidinti masės pernešimą [51]. Ultragarso bangos padeda tirpikliui geriau įsiskverbti į analizuojamąją medžiagą, taip padidinant kontakto paviršiaus plotą tarp kietosios ir skystosios fazės [51], todėl ultragarso sukeliamų virpesių poveikis padidina ekstrakcijos efektyvumą [6]. Medžiagų ekstrakcija ultragarsu pasižymi lengvesne proceso kontrole, mažesniu tirpiklių suvartojimu ir draugiškumu aplinkai, todėl ekstrahavimas ultragarsu yra laikomas efektyviu ir ekologišku metodu [21, 51]. Ultragarso bangų poveikis yra siejamas su intensyvesne proceso kinetika ir kartu didesne ekstrakcijos išeiga, tačiau tai priklauso nuo augalinės matricos prigimties [60]. Be to, EUG leidžia vykdyti procesą žemesnėse temperatūrose [60] ir taip išvengti aukštos temperatūros sukeliama hidrotominio poveikio medžiagos funkcinėms savybėms (pavyzdžiui, baltymų denatūravimui) [21]. Lyginant su ekstrakcija karštu vandeniu, ultragarso technika pasižymi mažesniu energijos ir tirpiklių suvartojimu, didesniu ekstrakcijos efektyvumu [13, 61]. Taip pat privalumu laikoma ultragarso įrangos paprastas veikimas [60].

Skirtingų metodų kombinavimas ar papildomas žaliavos apdorojimas vis daugiau taikomas praktikoje, siekiant optimizuoti procesą, sumažinti temperatūrą ir eksperimento laiką [1]. Remiantis literatūra, metodų kombinavimas skatina ląstelių suskaidymą, padidina substrato paviršiaus plotą, tai lemia didesnę ekstrakcijos efektyvumą ir išeigą [21]. S. Chen'as ir kt. [6] padidino tirpiųjų skaidulinių medžiagų išeigą, išgaunant skaidulas iš ankščių, pritaikius žaliavos apdorojimą fermentais, o paskui – ultragarso bangomis.

2. TYRIMO OBJEKTAI IR METODAI

2.1. Tyrimo objektai

Žaliava. Ryžių sėlenos (RS) po rudųjų ryžių perdirbimo proceso gautos iš UAB „Ustukių malūnas“ (Pasvalys). Ryžių žaliava buvo išfrakcionuota laboratoriniais sietais į frakcijas pagal dalelių dydį (žr. 2 lentelė). Žaliava buvo nuriebinta ir išdžiovinta iki pastovios masės. Mėginiai viso eksperimento metu laikyti –20 °C temperatūroje šaldiklyje.

2 lentelė. Nuriebtų ryžių sėlenų (RS) pagrindiniai cheminės sudėties komponentai (g/100 g s.m.)

Žaliava	Krakmolas	Riebalai	Baltymai	Pelenai	Skaidulinės medžiagos		
					TSK	NSK	BSK
RS _N	39,24±0,97	4,97±0,13	18,35±0,52	4,98±0,42	6,68±0,05	25,78±0,08	32,46±0,03
RS ₃₁₅₋₅₀₀	36,23±0,99	3,51±0,01	17,02±0,02	4,73±0,44	6,46±0,07	32,05±0,05	38,51±0,06
RS _{>500}	30,01±0,87	5,30±0,11	17,52±0,26	4,52±0,25	7,48±0,02	35,17±0,19	42,65±0,12

Čia N – nefrakcionuota; RS₃₁₅, RS₅₀₀ – atitinkamo dalelių dydžio (µm) RS frakcijos; TSK – vandenyje tirpios skaidulinės medžiagos; NSK – vandenyje netirpios skaidulinės medžiagos; BSK – bendras SK kiekis.

Fermentai. Ryžių žaliavos hidrolizei naudoti bakterinės amilazės ir grybinės kilmės hemiceliulazių (Dyadic International, Inc., Florida, JAV), gliukoamilazės (Megazyme Ltd., Co. Wicklow, Airija) ir proteazės (Suntaq Itt. Ltd, Guangzhou, Kinija) fermentiniai preparatai (žr. 3 lentelė).

3 lentelė. Fermentiniai preparatai ir jų charakteristikos

Preparatas	Aktyvumas, AV/ml	Aktyvūs fermentai	Mikroorganizmas	Efektyvus pH	Efektyvi temp., °C
<i>AlphaStar Plus</i>	1200	α-amilazė	<i>Bacillus subtilis</i>	5,0–7,5	65–75
<i>CeluStar XL</i>	20000	celiulazė	<i>Trichoderma reesei</i>	4,5–6,0	35–60
<i>SQZYME PS-NL</i>	100000	proteazė	<i>Aspergillus niger</i>	5,5–6,5	45–55
Amilogliukozidazė	200	amilogliukozidazė	<i>Aspergillus niger</i>	4,0–4,8	40–70

Eksperimentui fermentų preparatai skiesti distiliuotu vandeniu santykiu 1:100. Paruošti darbiniai fermentų tirpalai naudoti ryžių žaliavos hidrolizei.

2.2. Tyrimo metodai

2.2.1. Žaliavos cheminės analizės metodai

Drėgmės kiekio nustatymas. Drėgmės kiekis nustatytas pagal LST EN ISO 712:2009 [63], mėginį džiovinant 130 °C temperatūroje 45 min.

Redukuojančių sacharidų kiekio nustatymas. Redukuojantys sacharidai nustatyti spektrofotometrinio metodu, naudojant 3,5-dinitrosalicilo rūgšties reagentą (DNS) [64].

Mėginys (5±1 g) sumaišytas su 30 ml distiliuoto vandens ir maišytas magnetine maišykle 20 min, vėliau centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Gautas centrifugatas (0,5 ml) sumaišytas su 0,5 ml DNS reagentu ir 1 ml dist. vandens. Mėginiai kaitinti 5 min 100 °C temperatūros vandens vonioje. Po kaitinimo mėginiai atvėsinti ir praskiesti dist. vandeniu iki 10 ml. Gauta tirpalo absorbcija matuota spektrofotometru, esant bangos ilgiui 540 nm. Redukuojančių sacharidų kiekiui nustatyti sudaryta

kalibracinė gliukozės tiesė (žr. 1 priedas). Tam ruoštas 10 mg/ml gliukozės darbinis tirpalas. Etaloniniams tirpalams ruošti skirtingos koncentracijos gliukozės tirpalai (0–2 mg/ml), kuriuose nustatytas redukuojančių sacharidų kiekis.

Redukuojančių sacharidų (Rs) kiekis ekstrakto (mg/ml) apskaičiuotas iš gliukozės standartinės tiesės lygties ($y = 0,4938x + 0,0013$; y – gliukozės koncentracija, mg/ml; x – ją atitinkanti vidutinė absorbcijos vertė). Rs kiekis mėginyje apskaičiuotas, įvertinant gauto ekstrakto tūrį ir mėginio masę, pagal (1) formulę:

$$Rs = \frac{x \cdot V \cdot PF}{m_o}; \quad (1)$$

čia x – gliukozės kiekis, apskaičiuotas iš kalibracinės tiesės lygties, mg/ml; V – mėginio ekstrakto tūris; PF – praskiedimo faktorius ($PF=20$), m_o – mėginio masė, g.

Kraskmolo kiekio nustatymas. Tyrimas atliktas pagal *Megazyme* metodiką bendram kraskmolo kiekiui nustatyti (Total Starch Assay Kit, Megazyme Ltd., Co. Wicklow, Airija). Tyrimui $0,1 \pm 0,001$ g mėginio hidrolizuota α -amilaze (pH=5, 100 °C, 6 min) ir amilogliukozidaze (50 °C, 30 min). Mėginį praskiedus iki 100 ml dist. vandeniu, tirpalo filtratas (0,1 ml) sumaišytas su 3 ml GOPOD reagento ir išlaikytas 20 min 50 °C temperatūroje. Lygiagrečiai ruoštas kontrolinis mėginys (0,1 ml vandens sumaišyta su 3 ml GOPOD reagento) bei D-gliukozės kontrolinis mėginys (0,1 ml D-gliukozės standarto tirpalo sumaišyta su 3 ml GOPOD reagento). Gautų tirpalų absorbcija išmatuota spektrofotometru, esant 510 nm bangos ilgiui.

Kraskmolo kiekis mėginyje apskaičiuotas pagal (2) formulę:

$$Kraskmolas = \Delta A \cdot F \cdot \frac{FV}{0,1} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{100}{W} \cdot \frac{162}{180} = \% = \Delta A \cdot \frac{F}{W} \cdot FV \cdot 0,9, \text{ g/100 g s. m.}; \quad (2)$$

$$F = \frac{100 (\mu\text{g D-gliukozės})}{Am \text{ 100 } \mu\text{g gliukozės}},$$

čia $\Delta A = A_{\text{mėginio}} - AK$; Am – mėginio absorbcija; AK – kontrolinio mėginio absorbcija; FV – galutinis tūris, 100 ml; $0,1$ – analizuojamojo mėginio tūris; $\frac{1}{1000}$ – μg perskaičiavimui į mg; $\frac{100}{W}$ – kraskmolo kiekio mėginyje perskaičiavimui procentais; W – mėginio s.m. masė, mg; $\frac{162}{180}$ – laisvos D-gliukozės perskaičiavimui į bevandenę D-gliukozę.

Riebalų kiekis ryžių žaliavoje nustatytas, ekstrahuojant $20 \pm 0,001$ g mėginį heksanu 3 valandas, naudojant automatizuotą Soxlet'o ekstraktorių (EZ100H, Behr Labor-Technik, Duseldorfas, Vokietija) pagal LST 1944:2003 [65].

Bendras baltymų kiekis žaliavoje nustatytas *Kjeldalio* metodu [66], kuris pagrįstas mėginio mineralizacija koncentruota sieros rūgštimi. Baltymų kiekis mėginyje nustatytas pagal išsiskyrusį azoto kiekį. Analizei naudota $1 \pm 0,001$ g mėginio. Baltymų kiekis apskaičiuotas, gautą azoto kiekį dauginant iš perskaičiavimo koeficiento k (ryžiams $k=5,95$).

Skaidulinių medžiagų nustatymas žaliavoje atliktas, taikant fermentinį-gravimetrinį metodą pagal AOAC ir AACC standartizuotus metodus 32-05.01 [67] ir 32-21.01 [68], naudojant *Megazyme* rinkinį (Total dietary fibre assay kit, Megazyme Ltd., Co. Wicklow, Airija) skaidulinių medžiagų kiekiui nustatyti.

Maistinių skaidulų kiekis tirtas išdžiovintuose iki pastovaus svorio mėginiuose (riebalų kiekis <10 %). Analizei naudota $1 \pm 0,001$ g mėginio, kuris sumaišytas su 8,2 pH MES-TRIS buferiu santykiu 1:40 (g/ml). Pridėjus 50 μ l α -amilazės (3000 AV/ml) krakmolo kleisterizacijai ir depolimerizacijai, mėginys laikytas 98–100 °C temperatūros vandens vonioje 30 min. Po hidrolizės α -amilaze mėginys atvėsintas iki 60 °C ir, pridėjus 100 μ l proteazės (350 tirozino AV/ml) baltymų depolimerizacijai, patalpintas vandens vonioje 30 min. Po mėginio apdorojimo proteaze, pridėjus 5 ml 0,561 HCl, tirpalo pH sureguliuotas 4,1–4,8 ribose. Pridėjus 200 μ l amilogliukozidazės (200 AV/ml) krakmolo hidrolizei, mėginys laikytas 30 min 60 °C temperatūros vandens vonioje.

Po fermentinės hidrolizės tirpalas filtruotas ir *vandenyje netirpios skaidulos* (NSK) atskirtos nuo tirpiųjų. Netirpiosios skaidulos praplautos 70 °C dist. vandeniu, 95 % etanolu ir acetonu. Gautos nuosėdos išdžiovintos 60 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Tirpiųjų skaidulų (TSK) išskyrimas. Po filtravimo gautame filtrate ir praplovimo vandenyje ištirpusios skaidulinės medžiagos nusodintos 95 % etanolu (santykis 1:4). Po 60 min gautas tirpalas filtruotas, nuosėdos praplautos (78 % etanolu, 95 % etanolu, acetonu) ir išdžiovintos 60 °C temperatūroje iki pastovios masės. Kiekvienas bandymas kartotas 2 kartus. Po TSK ir NSK nuosėdų džiovinimo vienas mėginys naudotas baltymų analizei, kitas – pelenams nustatyti. Skaidulinių medžiagų kiekis (g/100 g s.m.) apskaičiuotas pagal (3) formulę:

$$SK = \frac{m_n \cdot 100}{m_z - \left(\frac{m_z \cdot D_z}{100}\right)}; \quad (3)$$

čia m_z – mėginio masė, g; D_z – mėginio drėgnis, %; m_n – išdžiovintų nuosėdų masė, įvertinus pelenų ir baltymų kiekį, g.

Bendras skaidulinių medžiagų kiekis išreikštas kaip TSK ir NSK kiekių suma.

2.2.2. Technologinių savybių nustatymo metodai

Vandens įgėrimo, tirpumo vandenyje ir brinkimo galios nustatymas. Mėginys ($1 \pm 0,001$ g) sumaišytas su 6 ml dist. vandens pasvertuose mėgintuvėliuose. Mėginiai laikyti 30 min 30 °C temperatūros vandens vonioje. Po išlaikymo mėginiai centrifuguoti (4000 aps/min, 15 min), gautas centrifugatas supiltas į pasvertus stiklinius mėgintuvėlius ir džiovinta 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Likusios po centrifugavimo šlapios nuosėdos pasvertos.

Vandens įgėrimo indeksas apskaičiuotas pagal (4) formulę:

$$VI = \frac{m_{\text{mėginio po įgėrimo}} - m_{\text{sausos mėginio}}}{m_{\text{sausos mėginio}}}. \quad (4)$$

Tirpumas vandenyje (%) apskaičiuotas pagal (5) formulę:

$$TV = \left(\frac{m_{\text{sausas centrifugatas}}}{m_{\text{sausos mėginio}}} \right). \quad (5)$$

Brinkimo galia apskaičiuota pagal (6) formulę:

$$BG = \frac{m_{\text{mėginio po įgėrimo}}}{m_{\text{sausos mėginio}} \cdot \left(1 - \frac{TV}{100}\right)}; \quad (6)$$

čia m – masė, g.

Aliejaus įgėrimo nustatymas. Tyrimas vykdytas pagal A. Bouaziz'ą ir kt. [9]. Mėgintuvėlyje sumaišyta $0,25 \pm 0,001$ g tiriamosios medžiagos su 5 ml aliejaus, 30 min laikyta kambario temperatūroje, maišant kas 5 minutes. Po 30 min mėginys centrifuguotas (4000 aps/min, 15 min), centrifugatas nupiltas, nuosėdos pasvertos. Aliejaus įgėrimo indeksas (AII) apskaičiuotas pagal (7) formulę:

$$AII = \frac{m_2 - m_1}{m_1}; \quad (7)$$

čia m_1 – sauso mėginio masė, g; m_2 – mėginio masė po įgėrimo, g.

2.2.3. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos metodai

Mėginio paruošimas. Eksperimentui nuriebinda ryžių žaliava apdorota kambario temperatūros dist. vandeniu santykiu 1:10 (g/ml), priemaišoms, tokioms kaip mažos molekulinės masės monosacharidai, amino rūgštys, neorganinės druskos, pašalinti. Po 30 min maišymo magnetine maišykle, mėginys centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Krakmolui ir baltymams pašalinti, vykdyta ryžių žaliavos fermentinė hidrolizė, naudojant amilazę (100 AV/100 g), amilogliukozidazę (AMG) (800 AV/100 g) ir proteazę (200 AV/100 g) (žr 3 lentelė). Eksperimentui atlikti, žaliavos mėginys ($1 \pm 0,001$ g) sumaišytas su dist. vandeniu santykiu 1:10. Hidrolizė amilaze ir proteaze vykdyta 60 min 55°C , prieš tai sureguliuavus terpės pH iki 6, 1N NaOH tirpalu. Po hidrolizės terpės pH sureguliuotas iki 4,8 pH, naudojant 1M HCl tirpalą, ir atlikta hidrolizė AMG 30 min 60°C temperatūroje. Po hidrolizavimo fermentais, mėginys atvėsintas ir centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Gautos nuosėdos naudotos skaidulinių medžiagų ekstrakcijai skirtingais būdais pagal 2 priede pateiktą schemą.

Ekstrakcija karštu vandeniu (EKV). Skaidulinių medžiagų (SK) ekstrakcija karštu vandeniu atlikta pagal F. Bouaziz'o ir kt. [34]. Sėlenų mėginys užpiltas karštu (95°C) distiliuotu vandeniu (10 ml) ir laikytas 60 min 100°C temperatūros vandens vonioje su purtykle (50 rpm/min). Po ekstrakcijos mėginys atvėsintas iki 30°C ir centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Centrifugatas naudotas vandenyje tirpioms (TSK), o nuosėdos – netirpioms vandenyje (NSK) ir tirpioms šarme (ŠSK) skaidulinėms medžiagoms išskirti (žr. 2.2.4 sk.) ir kiekiui įvertinti.

Vertinant apdorojimo ultragarsu įtaką skaidulinių medžiagų išėigai, proceso parametrų optimizavimo etape, žaliava prieš EKV, apdorota papildomai ultragarsu (850 kHz, išėjimo galia 160 W). Tam sėlenų mėginys (krakmolai ir baltymai nebuvo pašalinti) sumaišytas su dist. vandeniu ir patalpintas į plastikinį indelį. Sandariai uždarytas indelis patalpintas į ultragarso (UG) vonelę, užpildytą dist. vandeniu, ir veiktas 2 W/cm^2 galios UG, keičiant temperatūrą ($40\text{--}70^\circ\text{C}$), trukmę (30–50 min) ir medžiagos / vandens santykį (1:3–1:6 g/ml). Po ekstrakcijos mėginys centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min) ir naudotas skaidulinėms medžiagoms išskirti (žr. 2.2.4 sk.).

Ekstrakcija ultragarsu. Atliekant palyginamąjį skirtingų metodų SK ekstrakcijos efektyvumo įvertinimą, SK ekstrakcijai iš ryžių sėlenų taikytas apdorojimas aukšto dažnio (850 kHz, išėjimo galia 160 W) ultragarsu (UG) optimizuotomis sąlygomis. Eksperimentui atlikti mėginys, po baltymų ir krakmolo pašalinimo, sumaišytas su distiliuotu vandeniu santykiu 1:4 (g/ml) plastikiniame indelyje ir veiktas 30 min 50°C temperatūroje 2 W/cm^2 galios UG. Po apdorojimo UG mėginys centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Skaidulinės medžiagos išskirtos pagal 2.2.4 sk. aprašytą procedūrą.

Ekstrakcija hidrolizuojant celiulaze. Vertinant celiulazės įtaką SK ekstrakcijai, po krakmolo ir baltymų pašalinimo mėginys papildomai hidrolizuotas plataus spektro fermentiniu preparatu *CeluStar XL* (žr. 3 lentelė). Fermentinė hidrolizė vykdyta 60 min 50 °C temperatūroje, naudojant 400 AV fermento 100 g žaliavos. Hidrolizuotas mėginys centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min). Centrifugatas naudotas TSK, o nuosėdos – ŠSK ir NSK skaidulinėms medžiagoms išskirti pagal 2.2.4 sk. aprašytą procedūrą.

Ekstrakcija kombinuojant ultragarsą ir hidrolizę celiulaze. Po krakmolo ir baltymų pašalinimo mėginys sumaišytas su celiulaze (400 AV/100 g) ir veiktas UG optimaliomis slygomis (50 °C, 30 min, 2 W/cm² galios UG). Apdorotas mėginys centrifuguotas (4000 aps/min; 15 min), centrifugatas ir nuosėdos naudoti skaidulinėms medžiagoms išskirti pagal 2.2.4 sk. aprašytą procedūrą.

2.2.4. Skaidulinių medžiagų išskyrimas

Tirpioms vandenyje SK išskirti, centrifugatas užpildytas 95 % etanoliu santykiu 1:4 ir laikytas 24 h 4 °C temperatūroje. Po 24 h, gautas tirpalas filtruotas, atskirtos TSK nuosėdos praplautos (78 % etanoliu, 95 % etanoliu ir acetonu) ir išdžiovintos 60 °C temperatūroje iki pastovaus svorio.

Netirpioms vandenyje SK (NSK) išskirti, po centrifugavimo gautos nuosėdos praplautos 70 °C dist. vandeniu, 95 % etanoliu ir acetonu. Gautos nuosėdos išdžiovintos 60 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Šiame etape papildomai iš netirpiųjų SK *išekstrahuota tirpių šarmuose skaidulinių medžiagų* frakcija (ŠSK), po centrifugavimo gautos nuosėdos užpildytos 100 ml 1 M NaOH tirpalo ir laikytos 40 min 95 °C temperatūros vandens vonioje, purtant (50 rpm/min). Po išlaikymo mėginys atvėsintas ir centrifuguotas (4000 aps/min, 15 min). Centrifugate ištirpusios ŠSK nusodintos, užpylus 95 % etanolio tirpalu (santykis 1:4) ir išlaikytos 24 h 4 °C temperatūroje. Susidariusios nuosėdos atskirtos filtruojant. Gautos ŠSK nuosėdos praplautos (78 % etanoliu, 95 % etanoliu ir acetonu) ir išdžiovintos 60 °C temperatūroje iki pastovaus svorio.

Kiekvienas bandymas kartotas 2 kartus. Po TSK, NSK ir ŠSK nuosėdų džiovinimo vienas duplikatas naudotas baltymų analizei, kitas – pelenams nustatyti. Nustatytas skaidulinių medžiagų kiekis (g/100 g s.m.) apskaičiuotas pagal (3) formulę, o išeiga (%) – pagal (8) formulę:

$$I\text{šeiga} = \frac{SK}{SK_z} \cdot 100; \quad (8)$$

čia *SK* – gautas skaidulinių medžiagų kiekis, g/100 g s.m.; *SK_z* – skaidulinių medžiagų kiekis, nustatytas žaliavoje (žr. 2 lentelė), g/100 g s.m.

Po skaidulinių medžiagų ekstrakcijos gautuose TSK ir ŠSK centrifugatuose, nustatytas redukuojančių sacharidų kiekis (prieš nusodinimo etanoliu etapą).

2.2.5. Sacharidų analizė efektyviaja skysčių chromatografija

Sacharidų analizė išskirtų skaidulinių medžiagų mėginiuose atlikta efektyviosios skysčių chromatografijos metodu (angl. *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC)).

Mėginio paruošimas vykdytas pagal modifikuotą M. Koubaa ir kt. [69] procedūrą. 10 mg TSK / ŠSK mėginio sumaišyta su trifluoracto rūgštimi ir 1 h kaitinta 105 °C temperatūroje. Mėginys išdžiovintas kaitinant 95 °C vandens vonioje ir ištirpintas 0,5 ml dist. vandens. Gautas tirpalas perfiltruotas per 0,22 µm filtrą. Filtratas naudotas chromatografinėi analizei.

Sacharidų kokybinis tyrimas atliktas efektyviosios skysčių chromatografijos (ESCh) metodu, naudojant *Shimadzu LC-20AD* chromatografinę sistemą (Shimadzu Corp., Japonija) su šviesos sklaidos detektoriumi (ELSDLTII). Tiksliniams junginiams atskirti naudota *YMC-Pack Polyamine II* 250 × 4.6 mm, 5 µm (YMC Co., Ltd., Japonija) analizinė kolonėlė. Optimizuotos chromatografinės metodikos judrioji fazė sudaryta iš eliuentų A (75 % acetonitrilo) ir B (25 % distiliuoto vandens), nustatytas izokratinis režimas (eliunto tekėjimo greitis 1,2 ml/min; kolonėlės temperatūra 28 °C; injekcijos tūris 10 µl). Skaidulinių medžiagų mėginius sudarantys sacharidai nustatyti pagal jų standartinių tirpalų sulaikymo laiką (min) chromatografinėje kolonėleje: 6,768 – ribozės sulaikymo laikas; 7,470 – ksilozės; 9,336 – fruktozės; 9,547 – manozės; 10,387 – gliukozės; 16,467 – sacharozės; 22,176 – laktozės.

2.2.6. Skirtingų ekstrakcijos metodų įtakos, išskirtoms skaidulinėms medžiagoms, tyrimas

Mikrostruktūros analizė. Išskirtų skaidulinių medžiagų mikrostruktūrai įvertinti naudotas optinis mikroskopas (Zeis Scope. A1, didinimas 100x) ir skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) (Quanta 200 FEG, FEI, JAV). Mikrostruktūrą analizuojant optiniu mikroskopu, naudoti po ekstrakcijos išskirti neišdžiovinti SK mėginiai. Analizei SEM naudoti išdžiovinti iki pastovaus svorio SK mėginiai.

FT-IR analizė. TSK ir ŠSK funkcinių grupių pokyčiams įvertinti naudotas infraraudonųjų spindulių spektrofotometras (FT-IR Spectrometer Frontier, PerkinElmer Inc., JAV). Analizei naudota 1 mg išdžiovinto mėginio. Gauti duomenys užfiksuoti spektro diapazone nuo 650 iki 4000 cm⁻¹.

Gliukozės absorbcijos pajėgumo nustatymas. Skaidulinių medžiagų gliukozės absorbcijos pajėgumas nustatytas pagal H.Hu ir Q. Zhao [43]. Mėginys (0,25±0,001 g) sumaišytas su 50 ml 0,1 M gliukozės tirpalo ir patalpintas 37 °C vandens vonioje 6 h, vėliau centrifuguotas (4500 aps/min, 15 min). Gautame centrifugate nustatytas gliukozės kiekis (mg/ml) DNS metodu [64]. Tirpalų absorbcija išmatuota spektrofotometru, esant 540 nm bangos ilgiui. Gliukozės absorbcijos pajėgumas (GAP; mmol/g) apskaičiuotas pagal (9) formulę:

$$GAP = \frac{G_1 - G_2}{m}; \quad (9)$$

čia G_1 – gliukozės kiekis prieš absorbciją, g; G_2 – gliukozės kiekis po absorbcijos, g; m – mėginio masė, g.

DPPH ir ABTS⁺ radikalų surišimo gebos nustatymas. DPPH radikalų ir ABTS⁺ katijono radikalų surišimo geba nustatyta skaidulinių medžiagų tirpaluose. Skaidulinių medžiagų antioksidaciniam aktyvumui (AA) įvertinti, ruošti 5 mg/ml ir 10 mg/ml koncentracijos TSK ir ŠSK tirpalai dist. vandenyje, 30 min purtant mėginį purtykle (50 rpm/min) kambario temperatūroje. Mėginiai centrifuguoti (4000 aps/min, 10 min), gauti centrifugatai naudoti AA nustatyti.

DPPH radikalų surišimo geba nustatyta pagal modifikuotą H.Hu ir Q. Zhao [43] procedūrą. 0,5 ml mėginio tirpalo sumaišyta su 0,5 ml DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo laisvasis radikalas)

metanolinio tirpalo (0,1 mmol/l). Mėginys 30 min laikytas tamsoje kambario temperatūroje, po 30 min išmatuota absorbcija, esant 517 nm bangos ilgiui. Ruošiant kontrolinį mėginį, vietoj mėginio tirpalo naudotas distiliuotas vanduo. Analizuojamųjų mėginių DPPH radikalų surišimo geba išreikšta surišųjų radikalų kiekiu procentais ir apskaičiuota pagal (10) formulę:

$$AA_{DPPH} = \frac{A_K - A_m}{A_K} \cdot 100; \quad (10)$$

čia A_K – kontrolinio mėginio absorbcija; A_m – tiriamojo mėginio absorbcija.

ABTS^{•+} radikalų surišimo geba nustatyta pagal D.Y. Zhang'ą ir kt. [70]. Radikalaus katijono ABTS^{•+} (2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolino-6-sulfono rūgštis) tirpalas (7 mmol/L) lygiomis dalimis sumaišytas su kalio persulfato tirpalu (2,45 mmol/L). Reakcijos mišinys 12–16 h laikytas tamsoje. Prieš naudojimą tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki optinio tankio $0,70 \pm 0,02$, esant 734 nm bangos ilgiui. 25 μ l analizuojamojo mėginio tirpalo sumaišyta su 2 ml ABTS^{•+} tirpalo. Mėginys laikytas tamsoje 6 min ir tada matuota absorbcija (734 nm). Lygiagrečiai ruoštas kontrolinis mėginys, vietoj mėginio tirpalo naudojant distiliuotą vandenį. Analizuojamųjų mėginių ABTS^{•+} radikalų surišimo geba išreikšta surišųjų radikalų kiekiu procentais ir apskaičiuota pagal (11) formulę:

$$AA_{ABTS^{•+}} = \left(\frac{A_K - A_m}{A_K} \right) \cdot 100; \quad (11)$$

čia A_K – kontrolinio mėginio absorbcija; A_m – tiriamojo mėginio absorbcija.

2.2.7. Duomenų statistinė analizė ir apdorojimo ultragarsu parametų optimizavimas

Rezultatų vidutinės vertės ir standartiniai nuokrypiai apskaičiuoti, naudojant *MS Excel 2016* programinį paketą. Regresinė analizė naudota, vertinant ekstrakcijos ultragarsu parametų įtaką skaidulinių medžiagų išeigai.

Optimizuojant apdorojimo ultragarsu parametrus, naudotas centrinis sudėtinis ortogonalinis eksperimento planas, kuriame nepriklausomi kintamieji ekstrakcijos temperatūra (X_1) ir trukmė (X_2) kito ribose, atitinkamai nuo 30–70 °C ir nuo 30–50 min. Vertinta nepriklausomų kintamųjų X_1 , X_2 ir jų sąveikų įtaka atsako (priklausomiems) kintamiesiems: Y_1 – tirpių vandenyje (TSK), Y_2 – netirpių vandenyje (NSK). Ekstrakcijos išeigos Y (g/100 g s.m.) prognozuotos pagal (12) antrojo laipsnio polinominį modelį:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_{ij} + \varepsilon; \quad (12)$$

čia β_0 – laisvasis statistinio modelio narys; β_i , β_{ii} ir β_{ij} – pagal eksperimento rezultatus apskaičiuoti pirmojo ir antrojo laipsnio statistinio modelio koeficientai.

Modelio adekvatumas vertintas pagal koeficientų reikšmingumą, kai $p < 0,05$, regresijos koeficientus (R^2) ir Fišerio kriterijų (F), gautus dispersinės analizės (ANOVA) ir koreliacinės – regresinės analizės metodais. Kiekvienas eksperimentas atliktas lygiagrečiai atliekant tris pakartojimus. Duomenų dispersinė analizė (ANOVA) atlikta, naudojant *IBM SPSS Statistics 25.0* statistinį paketą (SPSS Inc., JAV, 2017).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Ryžių sėlenų technologinės savybės

Šiame darbo etape įvertinti ryžių sėlenų (RS) technologiniai parametrai, tokie kaip vandens įgėrimo indeksas (VII), tirpumas vadenyje (TV) ir brinkimo geba (BG). Technologinių savybių tyrimo rezultatai pateikti 4 lentelėje.

Ryžių sėlenų ir jų frakcijų VII vertės kito nuo 0,99 iki 1,40 g/100 g s.m., TV kito nuo 0,32 iki 0,49 %, BG kito nuo 1,58 iki 2,41 g/100 g s.m. Ryžių sėlenų nefrakcionuotoje žaliavoje nustatyta 0,99 g/100 g s.m. VII, 0,33 % TV ir 2,02 g/100 g s.m. BG. Vertinant RS technologines savybes po žaliavos frakcionavimo, nustatyta, kad $RS_{>500 \mu m}$ pasižymėjo didesnėmis VII (29,3 %) ir BG (16,2 %) vertėmis, bet 3,0 % mažesniu TV nei nefrakcionuota žaliava. Lyginant RS nefrakcionuotos žaliavos technologinius parametrus su smulkiaja žaliavos frakcija, nustatytos priešingos tendencijos. Nustatytos $RS_{315-500 \mu m}$ frakcijos VII ir BG vertės buvo atitinkamai 42,4 % ir 21,8 % mažesnės, o TV 32,7 % didesnis nei nefrakcionuotos žaliavos.

4 lentelė. Nuriebtųjų ryžių sėlenų (g/100 g s.m.) technologinės savybės

Žaliava	VII	TV, %	BG
RS_N	0,99±0,06	0,33±0,02	2,02±0,06
$RS_{315-500 \mu m}$	0,57±0,11	0,49±0,25	1,58±0,12
$RS_{>500}$	1,40±0,06	0,32±0,16	2,41±0,05

Čia N – nefrakcionuota; 315, 500 – atitinkamo dalelių dydžio (μm) žaliavos frakcijos.

Tyrimo metu gautos didesnės BG ir VII vertės, esant didesniai žaliavos dalelių dydžiui, gali būti siejamas su tarpląsteline tuštuma tarp skaidulų ir dideliu porų dydžiu skaidulų perikarpyje. Žaliavos dalelių dydžio sumažėjimas keičia sėlenų skaidulų struktūrą, sumažina porų dydį ir vandens kiekį jose, todėl sumažėja hidratacijos vertės [71, 72].

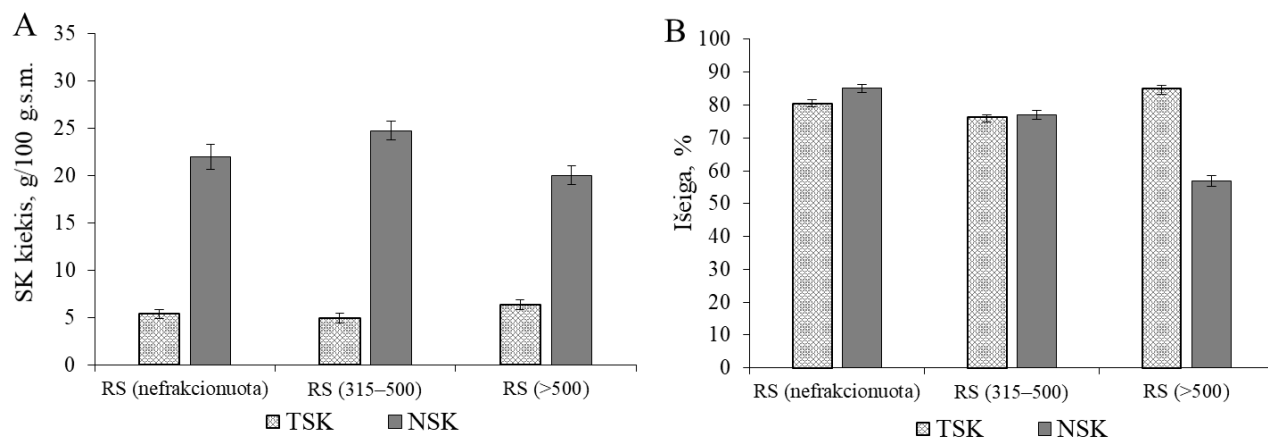
Kitų autorių atlikti tyrimai [71, 72] patvirtina, kad dalelių dydžio sumažėjimas gali turėti reikšmingos įtakos žaliavos technologinėms savybėms. Pagal literatūrą [71], kviečių sėlenų VII ir BG vertės nustatytos, atitinkamai 45 ir 52 % mažesnės, esant mažesniai dalelių dydžiui. Taip pat mažėjant nuriebtųjų kokosų išspaudų dalelių dydžiui, VII vertės mažėjo [72]. Didesnis savitasis paviršiaus plotas, esant mažesnėms dalelėms, gali pagerinti vandens įgėrimo pajėgumą ir brinkimo gebą, tačiau žaliavos šlifavimo, malimo metu maistines skaidulas sudarančių polisacharidų jungčių nutraukimas gali jį sumažinti [73].

3.2. Skaidulinių medžiagų išgavimas iš ryžių sėlenų ir jų frakcijų, taikant ekstrakciją karštu vandeniu

Šio darbo etapo tikslas – įvertinti tirpiųjų (TSK) ir netirpiųjų (NSK) skaidulinių medžiagų (SK) ekstrakcijos iš ryžių sėlenų (RS) ir jų frakcijų, taikant apdorojimą karštu vandeniu, efektyvumą. Gauti ekstrakcijos rezultatai pateikti 1 paveiksle.

Taikant ekstrakciją karštu vandeniu (EKV) (žr. 1 A pav.), iš ryžių sėlenų išgauta 5,38 g/100 g s.m. TSK ir 21,94 g/100 g s.m. NSK, kurių išeigos, lyginant su žaliavoje nustatytu kiekiu, sudarė atitinkamai 80,54 ir 85,11 %. Bendras skaidulinių medžiagų kiekis (BSK) išgautas iš RS žaliavos ir jos frakcijų, taikant EKV, kito nuo 26,34 iki 29,64 g/100 g s.m., TSK kiekis svyravo nuo 5,38 iki

6,36 g/100 g s.m., NSK – nuo 19,98 iki 24,71 g/100 g s.m. Pagal literatūrą, ryžių sėlenose bendras SK medžiagų kiekis sudaro 25–40 %, iš kurių 7–13 % yra vandenyje tirpios SK [17, 20].



1 pav. TSK ir NSK kiekiai (A) ir išeigos (B) gautos iš nuriebtųjų ryžių sėlenų, taikant ekstrakciją karštu vandeniu

Vertinant skaidulinių medžiagų pasiskirstymą žaliavos frakcijose, iš $RS_{>500 \mu m}$ frakcijos išekstrahuota 15,4 % didesnis TSK kiekis, bet 8,9 % mažesnis NSK kiekis, lyginant su nefrakcionuota žaliava (atitinkamai 6,36 ir 19,98 g/100 g s.m.). Iš $RS_{315-500 \mu m}$ frakcijos išekstrahuota 8,4 % mažiau TSK, bet 11,2 % daugiau NSK (atitinkamai 4,93 ir 24,71 g/100 g s.m.), lyginant su SK kiekiais iš nefrakcionuotos žaliavos.

Analogiškos tendencijos gautos, vertinant skaidulinių medžiagų išgavimo efektyvumą (žr. 1 B pav.), nustatytą pagal tirpiųjų ir netirpiųjų SK kiekius atitinkamose žaliavos frakcijose (žr. 2 lentelė). Lyginant su nustatytais SK kiekiais nefrakcionuotoje žaliavoje, iš $RS_{>500 \mu m}$ frakcijos išgauta 4,5 % daugiau TSK (išeiga 85,07 %) ir 28,3 % mažiau NSK (išeiga 56,81 %), o iš smulkiosios frakcijos išgauta 4,2 % mažiau TSK (išeiga 76,32 %) ir 8,0 % NSK (išeiga 77,09 %). Pagal literatūrą [74], esant mažesniai medžiagos dalelių dydžiui greičiau ir daugiau SK komponentų iš medžiagos matricos difunduoja į tirpiklį. Tačiau dėl ekstrakcijos poveikio nuolat mažėjant dalelių dydžiui, gali padidėti masės pernašos pasipriešinimas ir kartu sumažėti ekstrahuojamųjų junginių išeiga [74].

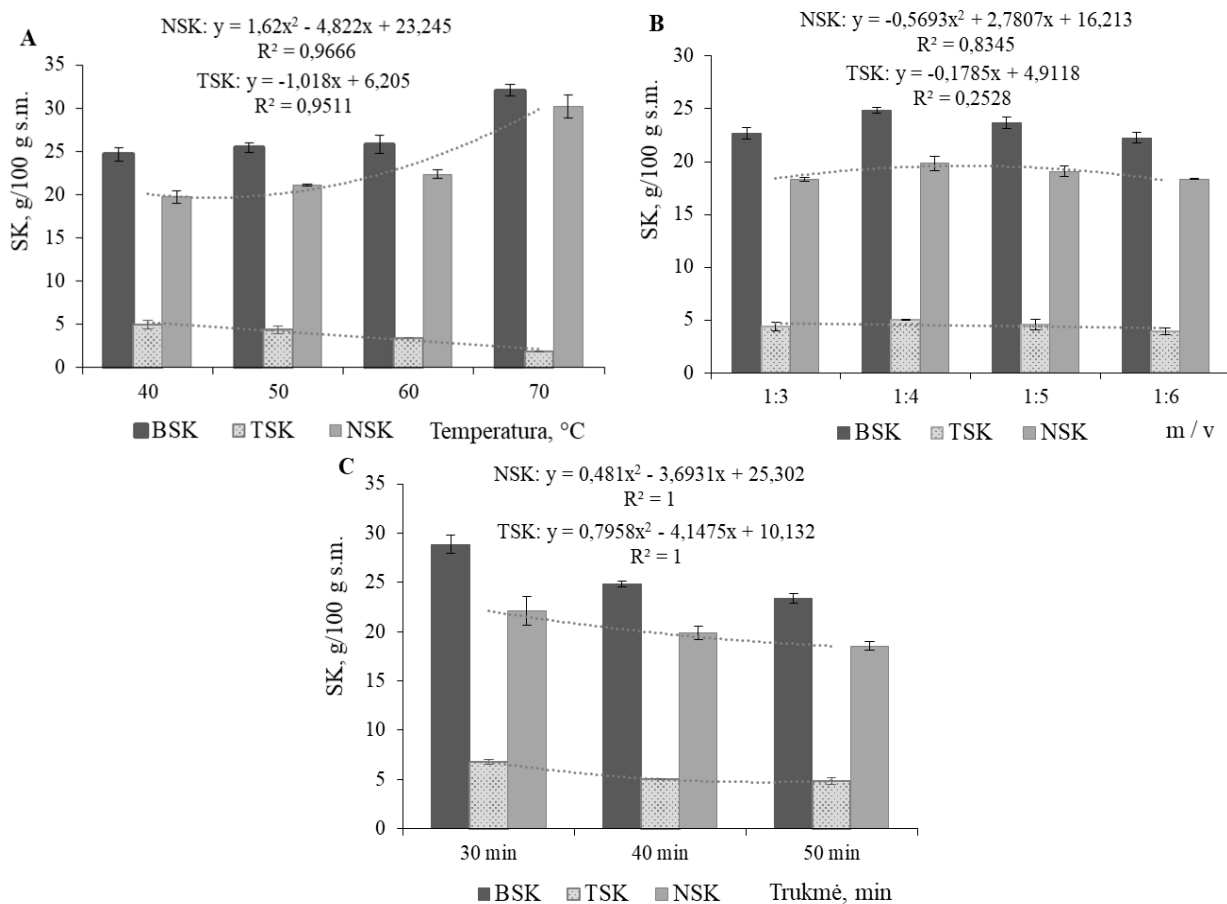
Apibendrinant šią darbo dalį, galima paminėti, kad ekstrakcijos rezultatai nulėmė pasirinkimą tolimesniuose tyrimuose naudoti $RS_{>500 \mu m}$ frakciją, siekiant išgauti didesnius TSK kiekius, o kartu įvertinti ir ekstrakcijos sąlygų įtaką NSK.

3.3. Vieno faktoriaus eksperimentas vandenyje tirpių ir netirpių skaidulų ekstrakcijos sąlygų parinkimui, taikant apdorojimą ultragarsu

Taikant apdorojimą ultragarsu (UG) bioktyviems komponentams išgauti iš augalinės kilmės žaliavos matricos, ekstrakcijos procesui įtakos turi ekstrahuojamosios medžiagos dalelių dydis ir tirpiklio kiekis. Tačiau temperatūra, UG intensyvumas ir veikimo trukmė yra pagrindiniai apdorojimo ultragarsu faktoriai, kurie lemia proceso efektyvumą [57].

Šiame projekto etape, analizuojant apdorojimo UG ($>1 \text{ W/cm}^2$) parametų įtaką vandenyje tirpių ir netirpių skaidulinių medžiagų ekstrakcijai, pasirinkta $RS_{>500}$ frakcija, kurioje nustatyti didesni SK kiekiai. Skirtingų parametų (temperatūros, m/v santykio, trukmės) įtakos, TSK ir NSK išeigai,

tyrimo rezultatai pateikti 2 paveiksle. Šio tyrimo metu du iš trijų parametų buvo pastovūs, o vienas – kintantis ir prognozuojantis atsaką.



2 pav. Apdorojimo ultragarsu (2 W/cm^2 , 40 min, $m/v = 1:3$), temperatūros (A), m/v santykio (B) (40 min, $50 \text{ }^\circ\text{C}$), trukmės (C) (1:4; $50 \text{ }^\circ\text{C}$) įtaka vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK) skaidulų išgavimui.
 BSK – bendras skaidulinių medžiagų kiekis

3.3.1. Temperatūros įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai

Apdorojimo ultragarsu temperatūros poveikis vandenyje tirpių ir netirpių SK kiekiui analizuotas, esant pastoviai ekstrakcijos trukmei 40 min, medžiagos ir vandens (m/v) santykiui 1:3. Pagal 2 A paveiksle pateiktus rezultatus, ekstrakcijos temperatūros didėjimas turėjo neigiamą poveikį TSK kiekiui, tačiau teigiamą poveikį NSK išgavimui. Analizuojant temperatūros įtaką SK ekstrakcijai, nustatyta, kad daugiausia galima išekstrahuoti, esant $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ekstrakcijos temperatūrai, o didžiausias NSK kiekis išgautas, ekstrahuojant UG $70 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Ekstrakcijos temperatūros padidėjimas nuo 40 iki $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sumažino 11,7 % TSK, bet padidino 6,5 % NSK kiekį. Temperatūrą didinant nuo 50 iki $70 \text{ }^\circ\text{C}$, TSK kiekis sumažėjo 20,8–57,4 %, o NSK kiekis padidėjo 23,0–30,2 %.

SK medžiagų ekstrakcijos, taikant apdorojimą ultragarso bangomis, rezultatus galėjo lemti jos metu vykstantys fizikiniai reiškiniai – akustinė kavitacija ir difuzija per ląstelių sieneles, kurių poveikį sustiprina ekstrahavimo temperatūra. Aukšta proceso temperatūra gali inicijuoti molekulių virpesius ir judėjimą, efektyviai padidinti suardytų ląstelių tirpumą ir pagerinti maistinių skaidulų išgavimą iš augalinės kilmės pluošto [75]. Tačiau kylant temperatūrai ($50\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$), sumažėja paviršiaus įtempimas

ir padidėja garų slėgis dujų burbuliuokuose, dėl to slopinamos ultragarso bangos ir jų poveikis [14, 76, 77]. Pagal S. Chen'ą ir kt. [6], didinant apdorojimo ultragarsu (500 W, 30 min) temperatūrą nuo 40 iki 60 °C, vandenyje tirpių ir netirpių SK išeiga iš sojų ankščių didėjo, o apdorojimas virš 60 °C, SK išgavimą mažino. Z. Ying'as ir bendraautorai [14] taikydami apdorojimą ultragarsu (60 W) polisacharidams išgauti iš šilkmedžio lapų, nustatė, kad didinant apdorojimo UG temperatūrą iki 60 °C (trukmė 20 min), tirpiųjų polisacharidų kiekis didėjo tiesine priklausomybe, toliau didinant temperatūrą iki 70 °C, jų išeiga mažėjo. Tyrimo atveju, TSK išeiga nereikšmingai mažėjo, o NSK išeiga, galimai dėl mažesnio jautrumo temperatūros poveikiui, padidėjo, kai ekstrahavimo temperatūra buvo aukštesnė nei 50 °C. Remiantis TSK kiekio kitimo rezultatais, tolimesniam eksperimentui parinkta ekstrahavimo temperatūra 50 °C.

3.3.2. Žaliavos ir vandens santykio įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai

Kito svarbaus apdorojimo ultragarsu parametro – žaliavos ir vandens santykio (m/v) įtaka TSK ir NSK ekstrakcijai tirta, esant pastoviai proceso temperatūrai (50 °C) ir trukmei (40 min). Gauti rezultatai pateikti 2 B paveiksle.

Analizuojant rezultatus, nustatyta, kad esant $m/v = 1:4$ (g/ml), išgauta daugiausia TSK. Šiomis eksperimento sąlygomis išgauta 13,1 % daugiau TSK, nei esant mažesniai medžiagos ir vandens santykiui (1:3 g/ml). Didinant m/v iki 1:5, TSK kiekis sumažėjo 9,0 %, tačiau dar didesnis mėginio praskiedimas buvo neefektyvus, nes TSK kiekis sumažėjo 21,9 %. Taip pat galima pažymėti, kad NSK išeiga padidėjo 7,7 %, kai m/v kito nuo 1:3 iki 1:4 (g/ml), tačiau m/v santykį didinant iki 1:6 (g/ml), NSK kiekis mažėjo 3,8–7,6 %.

Gautos tendencijos sutampa su S. Chen'o ir kt. [6] gautais rezultatais, kurie rodo, kad tirpiųjų ir netirpiųjų SK ekstrakcijos išeiga didėja, didinant skystosios frakcijos kiekį iki optimalaus. Pagal Z. Ying'ą ir bendraautorius [14], polisacharidų išeiga iš šilkmedžio lapų didėja, didinant vandens ir žaliavos santykį iki 1:15 (g/ml), toliau didinant vandens kiekį, nebuvo pastebėta žymaus ekstrakcijos išeigos padidėjimo. Literatūros duomenimis [78], optimalus nuriebintų ryžių sėlenų ir vandens santykis polisacharidų ekstrakcijai yra 1:20 (g/ml), kai ekstrahavimo temperatūra 70 °C, o trukmė 20 min. Didesnis žaliavos ir vandens santykis lemia didesnius koncentracijos skirtumus tarp vidinių (augalo) ir išorinių (tirpiklio) dalelių koncentracijos, todėl polisacharidų difuzija vyksta greičiau, tačiau per didelis vandens kiekis gali prailginti difuzijos atstumą iki vidinių audinių dalelių, todėl polisacharidų išeiga gali sumažėti [14, 79, 80]. Be to, didėjant tirpiklio kiekiui, kitų žaliavą sudarančių komponentų tirpumas taip pat didėja ir tai gali trukdyti SK ištirpimui ir difuzijai [77].

3.3.3. Apdorojimo ultragarsu trukmės įtaka skaidulinių medžiagų ekstrakcijai

Tolimesniame etape, siekiant sumažinti sunaudojamų tirpiklių kiekį ir optimizuoti ekstrakcijos procesą, pasirinktas optimalus žaliavos ir vandens santykis 1:4 (g/ml). Apdorojimo UG trukmės įtaka TSK ir NSK ekstrakcijai analizuota (žr. 2 C paveiksle), esant ekstrakcijos temperatūrai 50 °C ir $m/v = 1:4$ (g/ml).

Nustatyta, kad didinant apdorojimo UG trukmę nuo 30 iki 50 min, SK medžiagų ekstrakcijos išeiga reikšmingai ($p > 0,05$) mažėjo. Didžiausi TSK ir NSK kiekiai išgauti, RS mėginį paveikus UG 30 min. Didinant apdorojimo UG trukmę iki 50 min, gauti 26,0–28,5 % mažesni TSK kiekiai, o NSK kiekis mažėjo 12,6–18,2 %.

Gautos tendencijas sutampa su kitų tyrėjų duomenimis, kurie rodo, kad apdoravimo UG trukmė turi reikšmingos įtakos SK ekstrahavimui. S. Chen'as ir kt. [6] nustatė, kad skaidulinių medžiagų ekstrakcijos išėigą iš sojų ankščių galima padidinti, veikiant ultragarsu. Maksimalus vandenyje tirpių (8,9 %) ir netirpių (77,35 %) maistinių skaidulų kiekis buvo išgautas, esant apdoravimo 800 W ultragarsu temperatūrai 45 °C, trukmei 45 min ir žaliavos ir tirpiklio santykiui 1:60 (g/ml), o ilginant apdoravimo trukmę, ekstrakcijos išėiga mažėjo. Pagal Z. Ying'ą ir bendraautorius [14], dauguma suirusių šilkmedžio lapų ląstelių polisacharidų išsiskyrė per pirmąsias 20 minučių, ekstrahuojant UG. Tirpiosioms SK iš citrusinių vaisių žievelės išgauti nustatyta optimali EUG trukmė 20 min, kai UG intensyvumas 60 W, 70 °C temperatūra ir m/v 1:35 (g/ml) [75]. Pagal literatūrą [77], proceso trukmė yra vienas svarbiausių apdoravimo UG parametru, kuris turi įtakos bioaktyvių junginių tirpumui ir masės pernašai iš medžiagos matricos į tirpiklį. Nors ultragarso kavitacija palengvina ląstelių sienelių suardymą, tačiau dėl ilgo jos veikimo įvyksta taip pat ir cheminiai skilimai, susidarant hidroksilo radikalams [79].

Tyrimo metu nustatyta, kad didžiausi ryžių sėlenų TSK ir NSK kiekiai išskirti per pirmąsias 30 min, ekstrahuojant UG. Esant ilgesnei (40–50 min) EUG trukmei, nustatytas SK polisacharidų išėigos sumažėjimas, kuris grindžiamas jų suirimu dėl ilgo ultragarso veikimo. Todėl galima priimti išvadą, kad ultragarso sukeliama kavitacija, vykstanti medžiagos terpėje, pagerina SK ekstrakcijos išėigas apdoravimo pradžioje, o ilgesnė apdoravimo UG trukmė tiek TSK, tiek NSK ekstrakcijos efektyvumą mažina [81, 82].

Duomenų regresinė analizė parodė (žr. 2 pav.), kad temperatūros, m/v santykio ir trukmės įtaka TSK ir NSK išėigai gali būti išreikšta kvadratinėmis ($y = ax^2 + bx + c$) ir tiesinėmis lygtimis ($y = ax + b$). Nustatyti regresijos koeficientai patvirtino, kad apdoravimo UG trukmė ir temperatūra turi reikšmingos įtakos TSK (atitinkamai $R^2 = 1$ ir $R^2 = 0,9511$) ir NSK ($R^2 = 1$ ir $R^2 = 0,9666$) ekstrakcijos efektyvumui. Medžiagos ir vandens santykis (m/v) analizuotame intervale turėjo mažesnę įtaką TSK ($R^2 = 0,2528$) ir NSK ($R^2 = 0,8345$) kiekio pokyčiams. Todėl du pagrindiniai parametrai – apdoravimo UG trukmė ir temperatūra, esant pastoviam medžiagos ir vandens santykiui 1:4, buvo parinkti tolesniam proceso optimizavimui.

3.4. Apdoravimo ultragarsu sąlygų optimizavimas maksimaliam vandenyje tirpių ir netirpių skaidulų išėigimui iš ryžių sėlenų

Atlikus preliminarinius vieno kintamojo eksperimentus, optimizuotos apdoravimo UG sąlygos skaidulinių medžiagų ekstrakcijai, vertinant reikšmingų faktorių ir jų sąveikos įtaką TSK ir NSK išėigoms parinktuose kintamųjų faktorių diapazonuose: apdoravimo UG temperatūra (30–70 °C) ir trukmė (30–50 min), esant m/v santykiui 1:4. Apdoravimo ultragarsu sąlygų optimizavimui, kartu taikant ir ekstrakciją karštu vandeniu, sumodeliuotas dviejų veiksnių eksperimentinis planas pagal centrinę kompozicinę modelį. Matematinio modelio kintamiesiems atsakams Y_1 ir Y_2 sudaryti atlikta 13 eksperimentų su 5 centrinių lygių pakartojimais (žr. 5 lentelė). Atlikus numatytus eksperimentus (kiekvienas bandymas kartotas tris kartus), išanalizuoti gauti rezultatų duomenys ir taikytas geriausiai rezultatus atitinkantis modelis.

Duomenų statistinė analizė parodė, kad kintamųjų atsakai Y_1 (TSK) ir Y_2 (NSK) geriausiai buvo aprašomi kvadratinio modeliu (žr. 3 priedas; 10 ir 11 lentelės). Atsakui prognozuoti sudarytos kvadratinės polinominės funkcijos:

$$Y_1 = 36,3657 - 1,4005 \cdot X_2 - 0,0009 \cdot X_1^2 + 0,0163 \cdot X_2^2 \quad (13)$$

$$Y_2 = 126,325 - 2,647 \cdot X_1 - 2,001 \cdot X_2 + 0,028 \cdot X_1^2 + 0,021 \cdot X_2^2 + 0,0002 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (14)$$

5 lentelė. Eksperimento kintamieji ir gauti faktiniai rezultatai, prognozuojamos vertės ir paklaidos

Nr.	X ₁	X ₂	Y ₁ (TSK)		Y ₂ (NSK)		BSK	α*	
	(T, °C)	(t, min)	faktinis	teorinis	faktinis	teorinis		Y ₁	Y ₂
1	40	30	5,10±0,02	7,58	24,86±0,35	24,06	29,96±0,36	0,33	0,03
2	60	30	3,46±0,05	5,78	22,36±0,08	27,24	25,82±0,03	0,40	0,18
3	30	40	5,95±0,14	5,62	25,76±0,33	25,62	31,71±0,36	0,06	0,01
4	50	50	4,85±0,16	4,84	18,55±0,22	16,63	23,40±0,47	0,01	0,12
5	50	30	6,78±0,02	6,77	22,69±0,78	22,85	29,47±0,22	0,00	0,01
6	40	40	4,95±0,06	4,99	19,71±0,19	18,83	24,66±0,17	0,01	0,05
7	60	40	3,10±0,03	3,19	24,35±0,64	22,05	27,45±0,36	0,03	0,10
8	50	40	4,37±0,08	4,18	21,08±0,24	17,64	25,45±0,21	0,05	0,20
9	70	40	1,86±0,09	2,02	30,21±0,64	32,06	32,07±0,57	0,08	0,06
10	50	40	5,02±0,06	4,18	19,84±0,17	17,64	24,86±0,27	0,20	0,13
11	50	40	4,36±0,06	4,18	18,31±0,58	17,64	22,67±0,49	0,04	0,04
12	50	40	3,92±0,11	4,18	18,34±0,02	17,64	22,26±0,51	0,06	0,04
13	50	40	4,57±0,09	4,18	19,09±0,17	17,64	23,66±0,36	0,09	0,08

α* – santykinė paklaida

Pagal sudarytas funkcijas Y₁ ir Y₂, TSK ir NSK išeių kitimo pobūdis atitinka eksperimentais nustatytas tendencijas, o dispersinės analizės rezultatai parodė (žr. 6 ir 7 lentelės), kad modeliai Y₁ ir Y₂ kintamiesiems yra statistiškai patikimi, esant 95 % patikimumo intervalui, modelių F vertėms (atitinkamai 18,95 ir 24,72) ir p<0,001.

TSK duomenų matematinio modelio dispersinė analizė (ANOVA) (žr. 6 lentelė) parodė, kad EUG proceso temperatūra ir trukmė yra reikšmingi faktoriai TSK ekstrakcijos efektyvumui. Tai rodo mažos X₂ (trukmės) tiesinio efekto (p=0,019), X₁² (temperatūros) ir X₂² (trukmės) kvadratinų efektų p vertės (atitinkamai p<0,001 ir p=0,002); nenustatytas X₁ ir X₂ sąveikos efektas TSK išeigai (žr. 3 priedas, 10 lentelė).

6 lentelė. ANOVA rezultatai Y₁ modeliui

	DF	Sum of sq.	Mean sq.	F statistic	p
Model	9	16,8605	6,1661	24,72	< 0,001
X ₂	1	1,8432	1,8432	8,1062	0,019
X ₁ ²	1	10,5248	10,5248	46,2871	< 0,001
X ₂ ²	1	4,4925	4,4925	19,7576	0,002
Residuals	9	2,0464	0,2274		
Lack of Fit	5	0,4714	0,0943	0,3592	0,863
Pure Error	8	1,5750	0,1969		

NSK duomenų matematinio modelio ANOVA analizė parodė (žr. 7 lentelė), kad EUG temperatūra turėjo labai reikšmingos įtakos kintamajam Y₂ (NSK kiekis), tai patvirtina mažos modelio lygties tiesinio X₁ ir kvadratinio X₁² koeficientų p vertės, atitinkamai p<0,001 ir p=0,013). Kiek mažesnę

įtaką turėjo proceso trukmė (efekto tiesinio koeficiento $p=0,014$), tačiau kvadratinis trukmės poveikis nebuvo reikšmingas ($p=0,144>0,05$) šiam atsakui. Faktorių X_1X_2 sąveika ($p=0,067>0,05$) taip pat neturėjo reikšmingos įtakos netirpiųjų skaidulinių medžiagų ekstrakcijos išėigai (žr. 3 priedas, 11 lentelė).

7 lentelė. ANOVA rezultatai Y_2 modeliui

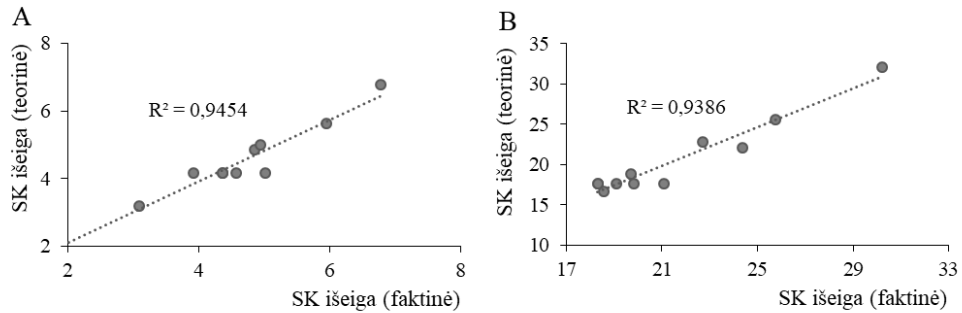
	DF	Sum of sq.	Mean sq.	F statistic	<i>p</i>
Model	11	244,032	18,772	18,950	< 0,001
X_1	1	31,105	31,105	9,663	0,013
X_2	1	30,176	30,176	9,374	0,014
X_1X_2	1	4,042	4,042	0,49	0,067
X_1^2	1	174,507	174,507	54,210	< 0,001
X_2^2	1	8,243	8,243	2,561	0,144
Liekana (Residuals)	11	28,972	3,219		
Lack of fit	7	0,4651	0,0845	0,2548	0,654
Pure error	9	1,5241	0,1875		

Dviejų faktorių įtakos reikšmingumą TSK ir NSK ekstrakcijos išėigoms galima išdėstyti taip: temperatūra > trukmė. Linijinis temperatūros (X_1), trukmės (X_2) ir kvadratinis temperatūros (X_1^2) poveikis buvo reikšmingi NSK ekstrakcijai, tačiau kvadratinis trukmės efektas (X_2^2) turėjo neigiamą poveikį NSK išėigimui. Teigiami kvadratinio efekto koeficientai rodo, kad skaidulinių medžiagų išėiga yra didesnė, esant žemesnei temperatūrai ir trumpesnei UG trukmei, tačiau padidinus temperatūrą iki polinomo kreivės lūžio taško, SK išėiga didėja, todėl maksimalų TSK ir NSK kiekį galima išgauti, esant žemai UG temperatūrai ir vidutinei apdoravimo trukmei. Esant žemesnei temperatūrai ir ilgesnei UG trukmei, išekstrahuojamas NSK kiekis mažėja, o TSK kiekis didėja. Apibendrinant gautus rezultatus galima paminėti, kad nustatyti optimalūs UG parametrai SK ekstrakcijai yra 50 °C temperatūra ir 30 min trukmė, kai ultragarso galia 2 W/cm² ir $m/v = 1:4$ (g/ml).

Analizuojant, kokią dalį duomenų apima sudarytas polinominis modelis, nustatyti determinacijos koeficientai, koreguoti modelio parametrų skaičiui, atitinkančiam eksperimento plano taškus, yra 0,856 (TSK) ir 0,847 (NSK), t. y. modeliai gali paaiškinti, atitinkamai 85,6 % ir 84,7 % atsako svyravimų (žr. 3 priedas). Eksperimento planui prognozuotos R^2 vertės (0,892 ir 0,894) yra artimos koreguotosioms R^2 vertėms (jos neturi skirtis daugiau nei 0,2). Lyginant eksperimentinius duomenis su teorine prognoze, santykinės paklaidos sudaro 0,01<1 % (žr. 5 lentelė), todėl optimalios TSK ekstrakcijos UG sąlygos užtikrina patikimą rezultatą, o modelis gali būti praktiškai pritaikomas.

Modelių Y_1 ir Y_2 adekvatumas patikrintas, sudarius priklausomybes tarp gautų eksperimentinių verčių (11 iš 13) ir teorinių, apskaičiuotų pagal modelio lygtis, verčių. Išanalizavus grafikuose (žr. 3 pav.) pateiktas kintamųjų priklausomybes, galima priimti išvadą, kad realaus eksperimento rezultatai nereikšmingai skiriasi ($R^2 = 0,9454$ ir $R^2 = 0,9386$) nuo optimizavimo modelio, tad jis tinkamai aprašo procesą.

Apibendrinant šią projekto dalį galima paminėti, kad optimaliomis sąlygomis išekstrahuota 6,68 g/100 g s.m. TSK, o NSK – 22,69 g/100 g s.m., kai teorinės išėigos yra atitinkamai 6,67 ir 22,85 g/100 g s.m.



3 pav. Priklausomybės tarp eksperimentinių ir teorinių vandenyje tirpių (A) ir netirpių (B) skaidulinių medžiagų kiekių

3.5. Palyginamasis skirtingų metodų skaidulinių medžiagų ekstrakcijai iš ryžių sėlenų įvertinimas

Šioje darbo dalyje pasirinkta vertinti skirtingų ekstrakcijos metodų įtaką ne tik TSK ir NSK, bet ir šarmuose tirpių skaidulų (ŠSK), kurioms taikyta šarminė ekstrakcija, išgavimui. Iš literatūros žinoma [11, 25], kad NSK panaudojimas yra mažesnis nei TSK dėl mažesnio jų funkcionalumo. Kadangi NSK nėra hidrolizuojamos žmogaus virškinimo trakte ir jų komponentai iš organizmo pašalinami beveik nepasikeitusio pavidalo. NSK komponentų – hemiceliuliozių funkcionalumui ir panaudojimo galimybės (pavyzdžiui, kaip stabilizavimo ir tirštinimo agentus) padidinti taikoma šarminė ekstrakcija, kuri padeda suardyti hemiceliuliozės-celiuliozės matricą, nutraukiant vandenilinius ryšius tarp šių polisacharidų [83].

Siekiant atrinkti efektyviausią būdą vandenyje tirpioms (TSK) ir netirpioms (NSK), taip pat tirpioms šarmuose (ŠSK) skaidulinėms medžiagoms išgauti iš ryžių sėlenų, šiame etape analizuoti skirtingi metodai:

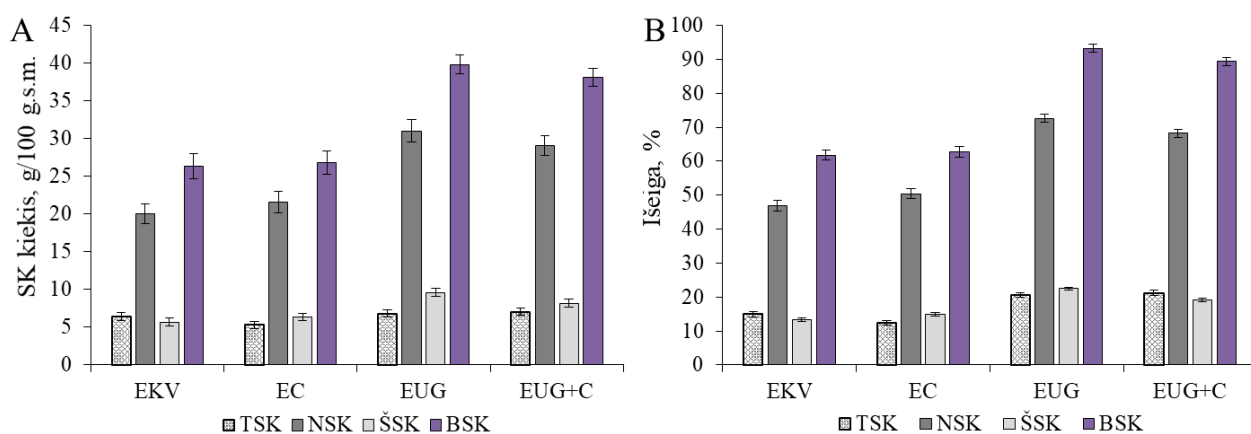
1. ekstrakcija karštu vandeniu (EKV);
2. ekstrakcija, taikant hidrolizę celiulaze (EC);
3. ekstrakcija ultragarsu (EUG);
4. ekstrakcija kombinuojant apdorojimą ultragarsu ir hidrolizę celiulaze (EUG+C).

Išekstrahuoti minėtų SK medžiagų kiekiai, taip pat ir bendras kiekis (BSK), nustatytas susumavus TSK ir NSK, pateikti 4 A paveiksle, o nustatytos jų išeigos 4 B paveiksle. Analizuojant rezultatus (žr. 4 A pav.), nustatyta, kad pritaikius minėtus ekstrakcijos metodus iš ryžių sėlenų išgautas TSK kiekis svyravo 5,26–9,03 g/100 g s.m., NSK – 19,98–30,96 g/100 g s.m., ŠSK – 5,65–9,58 g/100 g s.m., BSK – 26,35–39,75 g/100 g s.m. Šio etapo rezultatų analizė taip pat parodė (žr. 4 B pav.), kad didžiausios gautos TSK, NSK ir ŠSK išeigos, nustatytos pagal bendrą SK kiekį žaliavoje (žr. 2 lentelė), yra taikant EUG (atitinkamai 20,61; 72,59; 22,46 %) ir EUG+C (atitinkamai 21,17; 68,16; 19,09 %), o mažiausios – taikant EKV (atitinkamai 14,92; 46,85; 13,25 %) ir EC (atitinkamai 12,33; 50,41; 14,81 %).

Lyginant kiekvienos SK ekstrakcijos rezultatų duomenis tarpusavyje, nustatyta (žr. 4 A pav.), kad taikant EC išgauta mažiausias TSK kiekis (5,26 g/100 g s.m.). Taip pat šiuo metodu išgauta 21,50 g/100 g s.m. NSK ir 6,32 g/100 g s.m. ŠSK. Pritaikius EKV gauta 17,3 % daugiau TSK, bet 7,1 % mažiau NSK ir 10,6 % ŠSK (atitinkamai 6,36, 19,98, 5,65 g/100 g s.m.) nei po EC.

F. Bouaziz'as ir kt. [34] taikydami analogišką ekstrakcijos karštu vandeniu schemą, išgavo 77,37 % vandenyje tirpių ir 38,03 % šarme tirpių polisacharidų (hemiceliuliozių) iš migdolų gumos. Galima pažymėti, kad skaidulų, išskirtų iš RS, spalva yra analogiška atitinkamų SK frakcijų, išgautų iš migdolų gumos, spalvai (žr. 4 priedas).

Tirpiųjų SK išgavimo efektyvumas EC atveju galėjo sumažėti dėl celiulazių ir ksilanazių poveikio, suskaidant polisacharidus į oligosacharidus ir monosacharidus [26, 55]. RS hidrolizei naudoto fermentinio preparato *CeluStar XL* sudėtyje yra celiulazių, kurioms veikiant, skaidomos celiuliozės (vandenyje netirpus polisacharidas) molekulės, ir ksilanazių, skaidančių arabinoksilanus, kurių dalis gali ištirpti vandenyje, o kita dalis – šarme. Šie fermentai skaido augalų ląstelių sienelių lignoceliuliozės struktūros tinklą ir atpalaiduoja jo komponentus – celiuliozę, ligniną ir hemiceliuliozę, taip padidinant jų išgavimo galimybes.



4 pav. A – vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK), šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulų kiekiai ir bendras skaidulų kiekis (BSK), B – jų išeigos iš nuriebinėtų ryžių sėlenų, taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. EKV – ekstrakcija karštu vandeniu, EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze, EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu, EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze

Atsižvelgiant į TSK išgavimą, efektyviausiu metodu galima laikyti kombinuotą ekstrakcijos būdą, taikant žaliavos hidrolizę celiulaze kartu su apdorojimu UG. Šiuo atveju išgautas didesnis TSK kiekis (9,03 g/100 g s.m.), nei taikant EUG (8,79 g/100 g s.m.). Vertinant NSK ir ŠSK išgavimą, šiuo atveju efektyvesnė buvo EUG (atitinkamai 30,96 ir 9,58 g/100 g s.m.), po kurios nustatyti minėtų SK kiekiai buvo atitinkamai 6,1 ir 15,0 % didesni nei po EUG+C (atitinkamai 29,07 ir 8,14 g/100 g s.m.). Palyginus šiuos metodus tarpusavyje, nustatyta, kad kombinuotą ekstrakciją (EUG+C) galima laikyti efektyvia TSK išgauti, tačiau mėginio paruošimo procedūra sudėtingesnė ir ilgesnės trukmės.

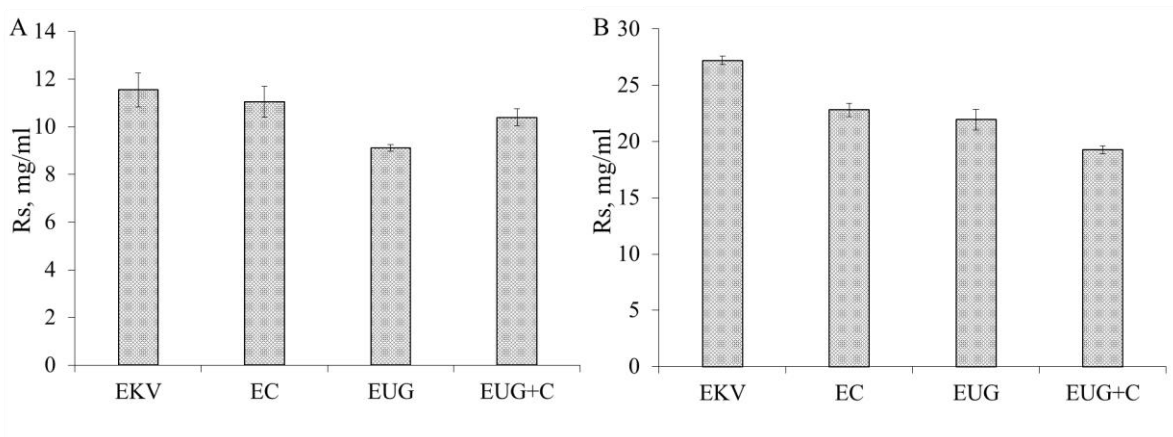
Gautų rezultatų analizė taip pat parodė, kad EUG+C ir EUG metodai yra žymiai efektyvesni už EKV, atsižvelgiant į išekstrahuotas skaidulinių medžiagų išeigas, nustatytas pagal bendrą SK kiekį žaliavoje (žr. 2 lentelė). Šiais metodais išgauta 5,69–6,25 % TSK, 21,31–25,74 % NSK ir 5,83–9,21 % ŠSK daugiau nei po EKV. Gauti rezultatai gali būti pagrįsti tuo, kad dėl UG poveikio žaliavos ląstelių sienelės labiau pažeistos, todėl daugiau SK sudarančių polisacharidų ištirpo skystojoje fazėje [82]. Literatūros duomenys [84] patvirtino tyrimo metu gautas rezultatų tendencijas, kad apdorojimas UG padidina ŠSK išgavimo efektyvumą – didesnės hemiceliuliozių išeigos gautos esant žemesnei temperatūrai ir trumpesnei proceso trukmei. Kiti alikti tyrimai [14, 77, 82] taip pat parodė, kad ekstrakcija, taikant apdorojimą UG yra efektyvesnė, lyginant su EKV, pagal išekstrahuojamus SK kiekius, sunaudojamą energiją, proceso temperatūrą ir trukmę.

Lyginant su minėtais ekstrakcijos būdais, EKV yra mažiau efektyvus metodas ne tik dėl išekstrahuojamų SK kiekių, bet ir dėl 2 kartus ilgesnės ekstrakcijos trukmės, aukštesnės temperatūros (95 °C), taip pat didesnio skystosios fazės kiekio. Be to, dėl šių veiksnių įtakos gali būti gaunamas mažesnis SK kiekis, nes ilgą laiką veikiant aukštai temperatūrai, maistines skaidulas sudarantys komponentai gali depolimerizuotis [14], o šarminė ekstrakcija gali paskatinti šarmuose tirpių hemiceliuliozių hidrolizę [84].

Analizuojant bendro skaidulinių medžiagų kiekio ekstrakcijos išėigas (žr. 4 B pav.), galima pažymėti, kad mažiausiai SK išekstrahuota, taikant EKV – 26,34 g/100 g s.m., tai sudarė 61,75 % žaliavoje nustatyto kiekio (žr. 2 lentelė). Žaliavos hidrolizė celiulaze BSK išėigą padidino nežymiai – iki 62,74 %. Reikšmingai didesnis BSK kiekis buvo išgautas, taikant EUG+C ir EUG (atitinkamai 89,33 ir 93,20 %). Apibendrinant, ekstrakcija ultragarsu yra efektyvus metodas SK išgauti iš ryžių antrinių žaliavų, nes per trumpesnę laiką, žemesnėje temperatūroje išekstrahuojami didesni SK medžiagų kiekiai. Be to, šiomis ekstrakcijos sąlygomis didėja žaliavos komponentų, jautrių terminiam poveikiui, išgavimo efektyvumas [60].

Redukuojančių sacharidų (Rs) analizė atlikta, siekiant įvertinti ekstrakcijos metodų įtaką skaidulas sudarančių polisacharidų depolimerizacijai į trumpesnių grandinių angliavandenius. Redukuojančių sacharidų, nustatytų TSK ir ŠSK mėginių ekstraktuose, analizės rezultatai pateikti 5 paveiksle.

Rs analizė SK ekstraktuose, parodė, kad TSK mėginiuose Rs kiekis kito 27,20–19,27 mg/ml ribose, o ŠSK mėginiuose – nuo 9,12 iki 11,55 mg/ml (žr. 5 pav.). Mažiausi Rs kiekiai nustatyti TSK mėginyje po EUG+C ekstrakcijos (19,27 mg/ml) ir ŠSK mėginyje po apdoravimo UG (9,12 mg/ml). Didžiausi Rs kiekiai nustatyti TSK ir ŠSK mėginiuose (atitinkamai 27,20 ir 11,55 mg/ml), taikant EKV. Galima paminėti, kad visais atvejais mažesnius Rs kiekius ŠSK ekstraktuose, galėjo lemti tai, kad vandenyje netirpių skaidulų polisacharidai buvo atsparesni depolimerizacijai į trumpesnių grandinių angliavandenius.



5 pav. Redukuojančių sacharidų kiekis TSK (A) ir ŠSK (B) ekstraktuose, pritaikius skirtingus ekstrakcijos metodus nuriebinoms RS apdoroti. Mėginiai: EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – hidrolizė celiulaze; EUG – ekstrakcija ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija ultragarsu ir celiulaze

Rs tyrimo rezultatų analizė parodė, kad SK sudarančių polisacharidų molekulių struktūros buvo labiausiai paveiktos, taikant EKV. Kiti metodai SK medžiagų molekulių struktūros pokyčius inicijavo silpniau. Lyginant gautus TSK ir ŠSK (žr. 4 pav.) ir Rs kiekius (žr. 5 pav.), susidariusius po kiekvienos ekstrakcijos, galima pastebėti tendencijas, kad po EUG+C gauta daugiausiai TSK ir

mažiausiai Rs, o po EUG gauta daugiausiai ŠSK ir mažiausiai Rs. Todėl galima teigti, kad kuo mažiau suskyla SK polisacharidų molekulės, tuo didesnius jų kiekius galima išgauti.

Monosacharidų, sudarančių TSK ir ŠSK, išskirtų po skirtingų ekstrakcijos metodų pritaikymo, *chromatografinė analizė* (žr. 5 priedas) parodė, kad TSK mėginiuose dominuoja gliukozė, kurios didžiausias kiekis (1,091 g/l) nustatytas po EKV, o mažesni kiekiai (0,557, 0,500 ir 0,441 g/l) nustatyti, atitinkamai po EC, EUG+C ir EUG ekstrakcijos. Pagal literatūrą, vandenyje tirpių SK polisacharidų sudėtyje vyrauja gliukozė, taip pat nustatyta arabinozė, manozė, galaktozė, ramnozė, ksilozė, galakturono rūgštis [34, 69, 70].

Analizuojant ŠSK mėginius (žr. 6 priedas), nustatyta, kad jų sudėtyje yra ne tik gliukozės, bet ir ribozės ir ksilozės. Žymūs ribozės kiekiai (vidutiniškai 2,574 g/l), taip pat mažesni ksilozės (vidutiniškai 0,132 g/l) ir gliukozės kiekiai (vidutiniškai 0,328 g/l) nustatyti ŠSK mėginiuose po EC ir EUG+C. Pagal F. Bouaziz'ą ir kt. [34], iš migdolų gumos išskirtose šarmuose tirpiose skaidulose nustatyti didesni gliukozės, galakturono rūgšties ir galaktozės kiekiai, taip pat identifikuota arabinozė, ksilozė ir ramnozė. Kiti tyrėjai [85] nustatė, kad ŠSK, išgautose iš saldžiųjų kukurūzų stiebų, ksilozė ir arabinozė yra dominuojantys monosacharidai, taip pat yra mažesni kiekiai gliukozės, galaktozės, ramnozės, manozės.

3.6. Skirtingų ekstrakcijos sąlygų įtakos, išskirtų skaidulinių medžiagų mikrostruktūrai, fizikinėms-cheminėms ir funkcinėms savybėms, tyrimai

3.6.1. Tirpių vandenyje ir šarmuose skaidulinių medžiagų funkcinių grupių analizė

Infraraudonųjų spindulių spektroskopija yra jautrus metodas, naudojamas mėginio komponentų struktūros sandarai identifikuoti. Siekiant įvertinti vandenyje ir šarmuose tirpių skaidulinių medžiagų, išgautų skirtingais ekstrakcijos metodais, struktūros ypatybes, atlikta mėginių analizė infraraudonųjų spindulių spektrofotometru. Funkcinių grupių pokyčiai SK medžiagų mėginiuose nustatyti, analizuojant infraraudonųjų spindulių spektrofotometru gautus spektrus (žr. 6 pav.), kurie charakterizuoja molekulinis virpesius [84, 86].

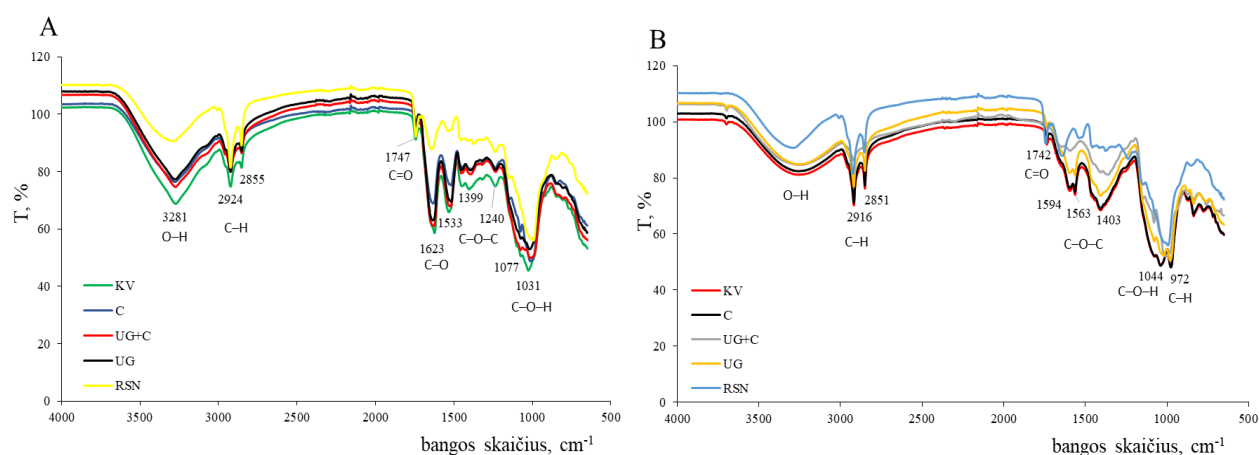
Remiantis literatūra nustatyta, kad TSK FT-IR spektras (žr. 6 A pav.) turi 3 charakteringas sritis: 3000–3700 cm^{-1} , 1500–1770 cm^{-1} ir 950–1200 cm^{-1} , kurios būdingos polisacharidų struktūrai [69]. Panašūs spektrai gauti, analizuojant vandenyje tirpius polisacharidus, išskirtus iš migdolų gumos [34], šilkmedžio lapų [70] ir *Opuntia stricta* vaisių žievelės [69].

Intensyvi absorbcijos juosta ties 3000–3700 cm^{-1} spektro srityje rodo O–H grupei būdingus virpesius, kurie parodo, kad mėginio sudėtyje gali būti hemiceliuliozės liekanų [86]. Smailės ties 3281 cm^{-1} yra susijusios su laisvomis O–H grupėmis, kurios susidaro dėl celiuliozės ir hemiceliuliozės hidrolizės [87, 88]. Vidutinio intensyvumo absorbcijos juostos ties 3000–2800 cm^{-1} rodo –CH₃ grupių pokyčius [34]. Smailės ties 2924 cm^{-1} ir 2855 cm^{-1} atitinka C–H ryšiams (CH₃ funkinei grupei) būdingus virpesius. Absorbcijos smailės ties 1800–1700 cm^{-1} būdingos C=O ryšiui. Spektro smailė ties 1623 cm^{-1} susidaro dėl C–O virpesių [69]. Pagal F. Bouaziz'o. ir kt. [34], absorbcijos smailės 1600–1125 cm^{-1} spektro srityje susidaro dėl C–O–C virpesių gliukozės molekulėse. Literatūros duomenimis, polisacharidams būdinga specifinė absorbcijos juosta tarp 1200 ir 1000 cm^{-1} , kuri susidaro dėl C–O–H šoninių grupių tempimo virpesių ir C–O–C glikozidinių ryšių virpesių [89]. Remiantis kitų mokslininkų analizuotais polisacharidų infraraudonaisiais spektrais [14, 69], absorbcijos smailės ties 1077 cm^{-1} ir 1030 cm^{-1} rodo, kad mėginių sudėtyje yra piranozės formos

liekanų. Pagal monosacharidų chromatografinės analizės rezultatus (žr. 5 priedas), galima teigti, kad TSK mėginiuose D-gliukozė yra susijungusi į šešianarį ciklą, vadinamą piranoze [36].

Kaip ir vandenyje tirpių skaidulų infraraudonajame spektre, šarmuose tirpių skaidulų spektre charakteringos sritys stebimos ties $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$, $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (žr. 6 B pav.). Tačiau šiame FT-IR spektre O–H grupės virpesius atitinkančios absorbcijos juostos ($3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumas (T) mažesnis nei vandenyje tirpių skaidulų (pavyzdžiui, TSK mėginyje po KV $T=69\%$, ŠSK mėginyje po KV $T=81\%$). Tai rodo, kad O–H grupių koncentracija TSK mėginiuose žymiai mažesnė nei ŠSK. Absorbcijos smailės 2916 cm^{-1} ir 2851 cm^{-1} priskiriamos C–H ryšiams. Absorbcijos smailės 1594 cm^{-1} , 1563 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , $1600\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje susidarė dėl C–O–C virpesių gliukozės molekulėse [34]. Dvi absorbcijos smailės ties 1044 cm^{-1} (susijusi su C–O–H virpesiais) ir 972 cm^{-1} (susijusi su C–H virpesiais) žymi, kad ŠSK mėginiuose yra furanozės formos liekanų [14, 34]. Remiantis atlikta chromatografinė analize (žr. 6 priedas), galima teigti, kad ŠSK mėginiuose monosacharidai – D-ribozė, D-ksilozė, D-gliukozė yra susijungusios į penkianarius ciklus – furanozes [36].

Rezultatai parodė, kad tiek TSK, tiek ŠSK mėginių, gautų skirtingomis ekstrakcijos sąlygomis, molekulinį virpesių spektrai buvo gana panašūs, tačiau nustatyti būdingų absorbcijos juostų pokyčiai ir skirtumai tarp smailių intensyvumo. Didžiausias absorbcijos smailių intensyvumas (%), nustatytas neapdorotos RS žaliavos tiek TSK, tiek ŠSK polisacharidų FT-IR spektruose. Tai rodo, kad neapdorotoje žaliavoje polisacharidų molekulės yra nepažeistos struktūros, todėl funkcinių grupių skaičius yra didžiausias. Žaliavos apdorojimo metu polisacharidų molekulėse inicijuojami cheminiai skilimai ir struktūros pokyčiai, dėl kurių sumažėja funkcinių grupių skaičius. Todėl išskirtų SK mėginių funkcinių grupių virpesių intensyvumas buvo mažesnis nei neapdorotų RS mėginio skaidulinių medžiagų (žr. 6 pav., RSN mėginys).



6 pav. FT-IR spektras, TSK (A) ir ŠSK (B) skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebinėtų ryžių sėlenų ($>500\text{ }\mu\text{m}$) skirtingais ekstrakcijos metodais: KV – ekstrakcija karštu vandeniu; C – ekstrakcija celiulaze; UG+C – ekstrakcija ultragarsu ir celiulaze; UG – ekstrakcija ultragarsu. RSN – nuriebinotos ryžių sėlenos; T – elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumas

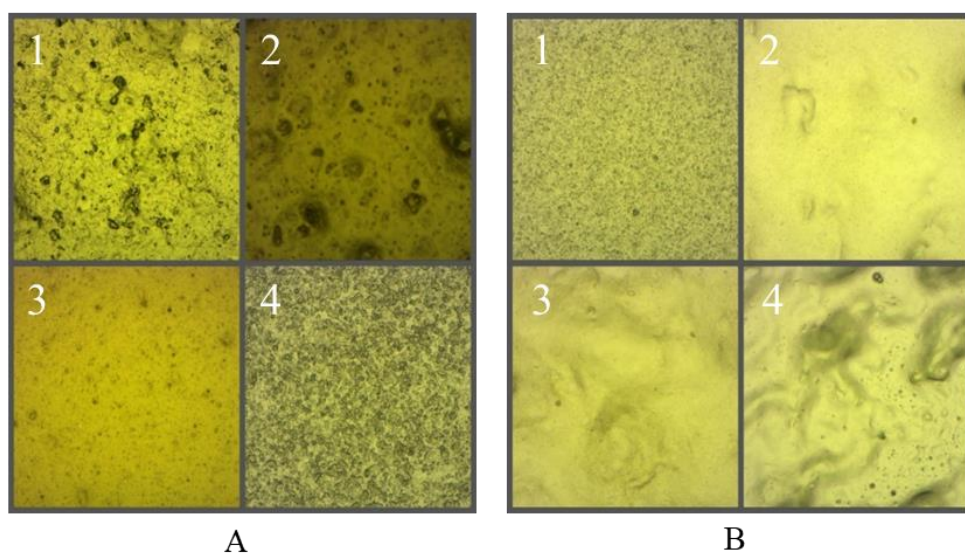
Atliktas tyrimas taip pat parodė, kad ekstrakcija karštu vandeniu turėjo didesnę įtaką (mažiausias absorbcijos smailės ties 3281 cm^{-1} intensyvumas) TSK polisacharidų O–H grupių ryšių išsitempimui, lyginant su kitais apdorojimo būdais. Jungčių C–H atveju, naudoti ekstrakcijos metodai reikšmingos įtakos jų išsitempimui neturėjo. Didesnis analizuotų ekstrakcijos metodų poveikis, kurį rodo

absorbcijos smailių intensyvumo skirtumai, TSK ir ŠSK mėginiuose nustatytas C–O–C ir C–O grupėms. TSK atveju, mažiausiai piranozės (heksozių) liekanų susidarė mėginiuose po ekstrakcijos karštu vandeniu (KV), o daugiausiai – po ekstrakcijos ultragarsu (UG) (žr. 6 A pav.). ŠSK atveju, mažiausiai furanozės liekanų (pentozių ir heksozių) susidarė po ekstrakcijos karštu vandeniu (KV) ir ekstrakcijos celiulaze (C) (žr. 6 B pav.).

Apibendrinant šios tyrimo dalies rezultatus, galima teigti, kad didžiausią įtaką tarpmolekulinių ryšių virpesiams turėjo ekstrakcija karštu vandeniu, mažiausiu poveikiu pasižymėjo apdorojimas ultragarsu. Rezultatų analizė parodė, kad žaliavą apdorojant karštu vandeniu, galimai dėl ilgesnės terminio poveikio trukmės, susidaro didesnė tikimybė nutrūkti monosacharidus jungiantiems glikozidiniams ryšiams polisacharidų molekulėse nei po kitų apdorojimų. Todėl tarp neapdorotos žaliavos ir po EKV gautų SK mėginių nustatyti didžiausi funkcinės grupės atitinkančių molekulinį virpesių intensyvumo skirtumai. Redukuojančių sacharidų kiekio analizė (žr. 5 pav.) taip pat parodė, kad EKV metu SK sudarantys polisacharidai labiausiai hidrolizavosi.

3.6.2. Skaidulinių medžiagų mikrostruktūros pokyčių analizė optiniu mikroskopu

Siekiant įvertinti skirtingų ekstrakcijos metodų įtaką vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulų dalelių struktūrai, atlikta mėginių analizė optiniu mikroskopu (žr. 7 pav.). Vertinant TSK mėginius, nustatyta, kad didžiausias dalelių paviršiaus plotas ir didelis kiekis mažų porų susidarė TSK mėginyje po EUG (žr. 7 A pav., 4) dėl ląstelių sienelių struktūros pažeidimų [14]. Daug paviršiaus nelygumų nustatyta mėginyje po KV ekstrakcijos (žr. 7 A pav., 1). Apdorojimas celiulaze (žr. 7 A pav., 2) padidino SK pluošto porėtumą [55, 90] Fermentinės hidrolizės celiulaze metu celiuliozė buvo suskaidyta, todėl išskirtų skaidulų struktūroje susidarė gilūs tuščiaviduriai dariniai [91]. TSK mėginių, išgautų taikant kombinuotą ekstrakciją (žr. 7 A pav., 3), struktūra yra vientisesnė, mažiau porėta, nes SK pluošto fragmentai buvo suskaidyti į mažesnius darinius, vykstant UG kavitacijai ir hidrolizei celiulaze.



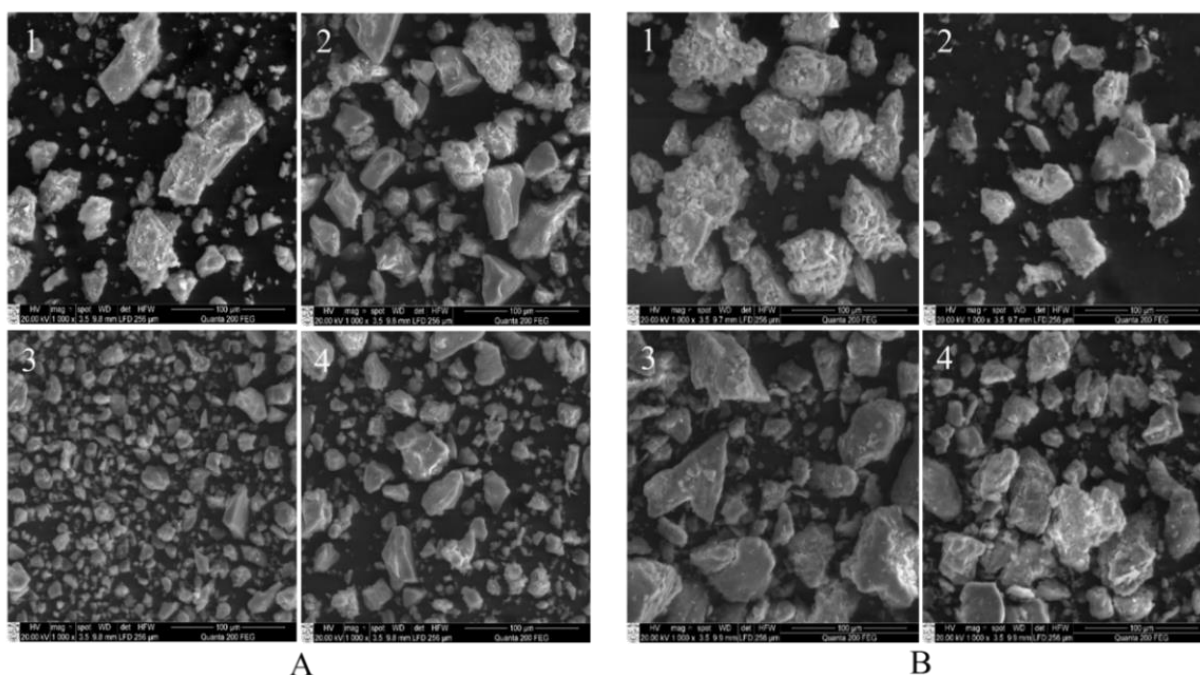
7 pav. Optinio mikroskopo vaizdai (didinimas 100x), TSK (A) ir ŠSK (B) skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų (>500 μm), taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. Mėginiai: 1 – EKV, 2 – EC, 3 – EUG+C, 4 – EUG

Analizuojant ŠSK optinius vaizdus, mėginyje po EKV (žr. 7 B pav., 1), nustatyta didžiausias SK dalelių paviršiaus plotas dėl susidariusių daugybės mažų porų. Apdoroto celiulaze ŠSK mėginio (žr. 7 B pav., 2) struktūra yra vientisa, dalelės labai smulkios, tai rodo, kad hidrolizės metu įvyko daug struktūros pokyčių. Paveikus UG ir celiulaze kartu, SK mėginio paviršiaus struktūra (reljefas) ryškesnis nei po apdorojimo celiulaze, SK dalelių struktūra turi daugiau paviršiaus nelygumų (žr. 7 B pav., 3). Daug dalelių paviršiaus nelygumų susidarė ir ryškesnių pokyčių SK struktūroje įvyko ŠSK mėginyje po EUG (žr. 7 B pav., 4).

Mikroskopinė analizė patvirtino, kad skirtingi ekstrakcijos būdai turi įtakos skaidulinių medžiagų struktūrai, porėtumui ir jų dalelių paviršiumi. Palyginus TSK ir ŠSK mėginius, galima teigti, kad šie maistinių skaidulų komponentai sudaryti iš skirtingo dydžio mikroporų. Pagal F. Bouaziz'ą ir kt. [92], dėl apdorojimo šarmu sumažėjo išekstrahuotų šarmuose tirpių skaidulų (hemiceliuliozių) kristališkumas, o vandenyje tirpių polisacharidų dalelės išsidėsto tankiau, nei hemiceliuliozių mėginiuose.

3.6.3. Skaidulinių medžiagų mikrostruktūros pokyčių analizė skenuojančiu mikroskopu

Vandenyje ir šarmuose tirpių skaidulinių medžiagų mikrostruktūros analizė taip pat atlikta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM). TSK mėginyje po EKV (žr. 8 A pav., 1) nustatyti mažiausi fiziniai dalelių pažeidimai (mažas dalelių tankis, dideli atstumai tarp dalelių, mažiausias smulkiųjų dalelių kiekis), lyginant su kitais mėginiais. Po hidrolizės celiulaze susidarė daugiau smulkių dalelių (žr. 8 A pav., 2), o dalelių išsidėstymas tankesnis nei EKV mėginio. Mėginyje po EUG+C gautas tankesnis dalelių išsidėstymas (žr. 8 A pav., 3), o dalelių vizualiai nustatyta daugiau nei po kitų apdorojimų. Po šio apdorojimo TSK dalelės labiausiai susmulkėjo. EUG poveikis (žr. 8 A pav., 4) TSK dalelėms buvo panašus kaip ir EC, tačiau pastaruoju atveju buvo labiau pažeistas dalelių paviršius.



8 pav. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos nuotraukos (didinimas 1000x), A – TSK ir B – ŠSK skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų (>500 μm), taikant skirtingus ekstrakcijos metodus. Mėginiai: 1 – EKV, 2 – EC, 3 – EUG+C, 4 – EUG

TSK mėginiuose po EKV gautos didesnio dydžio dalelės, tačiau susidarė daugiau paviršiaus defektų nei po EUG. Toks EKV poveikis SK dalelėms aiškinamas tuo, kad įkaitęs tirpiklis augalo audiniuose lėčiau difunduoja per ląstelių sienelės, ištirpina ir perneša polisacharidus, taip sukeldami mažesnius pažeidimus SK pluošto struktūroje, dėl kurių dalelės suyra. UG bangų sukeliama akustinė kavitacija skysčiuose inicijuoja greitą dujų burbuliukų formavimąsi ir suirimą, dėl kurių suintensyvėja masės pernaša ir įvyksta didesni fiziniai pokyčiai pluošto matricoje [14, 74]. Tokias išvadas priėmė Z. Ying'as, X. Han'as ir J. Li [14], kurie nustatė, kad didesni šilkmedžio lapų audinių ląstelių sienelių pažeidimai įvyko po ekstrakcijos UG, lyginant su EKV. Autoriai taip pat teigia, kad fiziniai pokyčiai augalų ląstelių sienelėse turi įtakos ekstrakcijos efektyvumui. Remiantis literatūros duomenimis ir gautais rezultatais (žr. 4 ir 8 pav.), galima teigti, kad apdorojant UG įvyksta daugiau fizinių pokyčių medžiagos matricoje ir labiau pažeidžiamos ląstelių sienelės, tačiau polisacharidų molekulės mažiau suskyla ir jų ekstrakcijos išeiga padidėja.

Analizuojant ŠSK mėginių struktūrą, nustatyta, kad celiulaze paveiktame mėginyje stebimi dideli atstumai tarp dalelių, kurios yra smulkios ir netaisyklingos formos (žr. 8 B pav., 2). Tokie struktūros pokyčiai galimai įvyko dėl hemiceliuliozių hidrolizės ir celiuliozės amorfinių vietų suardymo, lemiančių sumažėjusį pluošto kristališkumą [90]. ŠSK mėginius po kombinuoto metodo (žr. 8 B pav., 3) ir EUG (žr. 8 B pav., 4), lyginant su kitais, nustatyta, kad dalelės išsidėstę tankiai ir yra didelio dydžio. Tačiau analizuojant ŠSK mėginio struktūrą po EUG, nustatyta didesni dalelių paviršiaus pažeidimai nei po kombinuoto metodo. Po EKV taip pat gautos didelio dydžio ŠSK dalelės, tačiau su daugybe paviršiaus pažeidimų (žr. 8 B pav., 1).

Kaip ir analizės optiniu mikroskopu atveju, SEM analizė patvirtino, kad skirtingi ekstrakcijos metodai skaiduloms išgauti lemia skirtingus fizinius pokyčius jų molekulėse. SEM analizės metu nustatyta, kad EKV ekstrakcija turi didžiausią įtaką skaidulų struktūros paviršiaus pažeidimams ir defektams. Kombinuota ekstrakcija labiausiai sumažino dalelių dydį, tačiau jų paviršius buvo mažiausiai pažeistas. UG ir celiulaze veikiant atskirai sustiprėjo poveikis dalelių paviršiaus pažeidimams. Dėl EUG poveikio labiau susmulkėjo TSK dalelės nei ŠSK, o veikiant celiulaze (EC) priešingai – labiau susmulkėjo ŠSK dalelės nei TSK.

3.6.4. Skaidulinių medžiagų technologinės savybės

Mikrostruktūros analizė parodė, kad ekstrakcijos sąlygos turi įtakos išskirtų SK dalelių dydžiui. Dalelių dydžio sumažėjimas gali turėti įtakos SK paviršiaus struktūrai ir poringumui, o tai gali paveikti jų technologines savybes. Technologinių savybių, tokių kaip aliejaus ir vandens įgėrimo indeksas, tirpumas vandenyje, brinkimo galia, tyrimas buvo atliktas, siekiant nustatyti ekstrakcijos sąlygų įtaką tirpių vandenyje ir tirpių šarme skaidulinių medžiagų funkcionalumui.

Technologinių savybių tyrimo rezultatai (žr. 8 lentelė) parodė, kad TSK išgavimui taikant EKV, gauta didžiausios vandens įgėrimo indekso ir brinkimo galios vertės (atitinkamai 4,06 ir 5,06). Remiantis mikrostruktūros analize, TSK mėginys po EUG buvo labiausiai porėtos struktūros (žr. 7 A pav.). Nors gautos didelio paviršiaus ploto SK dalelės, tačiau galimi didesni pažeidimai jų pluošto matricoje lemia mažesnes technologinių parametrų vertes nei po EKV [19, 72, 79]. Be to, stambesnės dalelės (po EKV) geba surišti daugiau vandens nei smulkesnės (po EUG) [41].

Didžiausias aliejaus įgėrimo indeksas (4,59) nustatytas TSK, išskirtoms taikant EUG+C. Šiame mėginyje nustatytas mažiausias skaidulų dalelių dydis (žr. 8 A pav.) ir mažiausios VĮI, TV ir BG vertės (atitinkamai 2,77, 0,04 %, 3,77). Vadinas, kombinuotas metodo taikymas turi teigiamos įtakos

išskirtų skaidulų aliejaus įgėrimo pajėgumui, lyginant su atskirų ekstraktų UG ir celiulaze. Tokiems šių parametru rezultatams įtakos galėjo turėti SK mėginių dalelių dydžio skirtumai. Maistinės skaidulos turi poringą matricos struktūrą, kurią formuoja polisacharidų grandinės, galinčios sulaikyti didelius vandens kiekius dėl vandenilio jungčių [93]. Sumažėjus dalelių dydžiui, padidėja dalelių paviršiaus plotas ir kartu sąveika su aliejumi / vandeniu. Tačiau dalelių dydžiui mažėjant, gali būti pažeidžiama SK pluošto matrica [19], todėl vandens ir aliejaus įgėrimo pajėgumas gali būti mažesnis [94].

Nustatyta, kad didžiausiu TV pasižymėjo TSK mėginiai po EUG (0,24 %) ir ŠSK mėginiai po EKV (0,36 %). Mikrostruktūros analizė parodė (žr. 7 pav.), kad šių dviejų mėginių struktūros buvo panašios – su daug mažų porų, kas, manoma, lėmė didesnę dalelių kontaktavimo plotą su vandeniu ir padidino dalelių tirpumą [72]. Verta paminėti, kad ŠSK mėginys po EKV pasižymėjo didžiausiu tirpumu iš visų tyrime analizuotų mėginių. Pagal SEM rezultatus (žr. 8 B pav.), šio mėginio dalelės turėjo daugiausiai paviršiaus defektų, dėl kurių padidėjo kontaktavimo plotas su tirpikliu. Didžiausios AII, VII ir BG vertės (atitinkamai 3,95; 6,01; 7,01) nustatytos ŠSK mėginio po EUG. Ši ŠSK mėginį tiriant optiniu mikroskopu, užfiksuoti tuščiaviduriai dariniai, kurie galimai padidino SK pluošto porų dydį (žr. 7 pav., B). Didesnis porų dydis ir padidėjęs kontaktavimas tarp SK dalelių ir aliejaus / vandens, galėjo lemti didesnes AII, VII ir BG vertes, tačiau mažiausią TV (0,02 %), lyginant su kitais mėginiais (0,15–0,36 %) (žr. 8 lentelė). Pagal F. Bouaziz' o ir kt. [34], taikant EKV, iš RS išskirtų TSK ir ŠSK brinkimo galia nustatyta 55 % mažesnė nei iš migdolų gumos. Be to, iš migdolų gumos išskirtų TSK AII vertė nustatyta 25 % didesnė, o ŠSK AII vertė 7 % mažesnė nei iš RS išskirtų atitinkamų SK frakcijų [34].

8 lentelė. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų iš ryžių sėlenų technologinės savybės

Mėginiai	AII	VII	TV, %	BG
TSK				
EKV	4,02±0,06	4,06±0,18	0,06±0,02	5,06±0,18
EC	3,09±0,99	3,70±0,14	0,20±0,08	4,71±0,14
EUG	3,72±0,32	3,86±0,27	0,23±0,06	4,87±0,27
EUG+C	4,59±0,99	2,77±0,15	0,04±0,01	3,77±0,15
ŠSK				
EKV	2,90±0,18	1,79±0,09	0,36±0,02	2,80±0,09
EC	2,70±0,12	4,46±0,34	0,19±0,07	5,47±0,34
EUG	3,95±0,57	6,01±0,43	0,02±0,02	7,01±0,43
EUG+C	3,01±0,23	4,03±0,61	0,15±0,01	5,04±0,61
Čia EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze; EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze; AII – aliejaus įgėrimo indeksas; VII – vandens įgėrimo indeksas; TV – tirpumas vandenyje; BG – brinkimo galia				

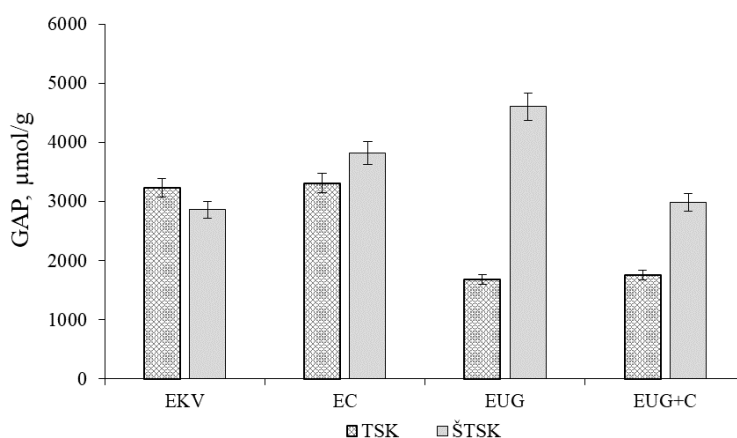
Maistinių skaidulų gebėjimas įgerti riebalus yra susijęs su sumažėjusiais riebalų nuostoliais, perdurbant maistą. Pajėgumas įgerti riebalus priklauso nuo SK paviršiaus savybių ir hidrofobiškumo pobūdžio [41]. Mažiausios AII vertės nustatytos tiek TSK, tiek ŠSK, išgautų po RS apdorojimo celiulaze. Tam galėjo turėti įtakos padidėjęs polinių grupių skaičius ir vandenilinių ryšių susidarymas, suirus ryšiams tarp polisacharidų. Vadinas, hidrolizė celiulaze mažina SK hidrofobiškumą

(lipofiliškumą) [72], o sumažėjus hidrofobinei sąveikai, mažėja riebalų įgėrimo pajėgumas [90]. Be to, mikrostruktūros analizė optiniu mikroskopu (žr. 7 A pav.) parodė, kad TSK mėginyje po ekstrahavimo celiulaze susidarė porėta struktūra, tai rodo stipresnius SK ląstelių sienelių pažeidimus, dėl kurių atlaisvinami ryšiai polisacharidų molekulėse [91]. Susiformavusi struktūra padidino SK sąveiką su vandens molekulėmis. Apibendrinant šios tyrimo dalies rezultatus, galima teigti, kad skirtingos tirpių vandenyje ir šarmuose skaidulinių medžiagų ekstrakcijos sąlygos lėmė jas sudarančių komponentų gebėjimą sąveikauti su vandeniu ir riebalais, taip pat SK pluošto matricos fizinės struktūros skirtumus (poringumą, kristališkumą), o tai turėjo įtakos SK technologinėms savybėms.

3.6.5. Skaidulinių medžiagų funkcinės savybės

Gliukozės absorbcijos pajėgumas. Maistinių skaidulų gebėjimas absorbuoti gliukozę yra naudingas, reguliuojant gliukozės apykaitą virškinimo procesų metu. Maistinių skaidulų šaltinis, jų išskyrimo procedūra ir sudėtis gali turėti įtakos kontroliuojant hiperglikemiją [41].

Vertinant GAP tyrimo rezultatus (žr. 9 pav.), mažiausios GAP vertės (atitinkamai 1687,59 ir 2863,79 $\mu\text{mol/g}$) nustatytos TSK mėginyje po EUG ir ŠSK mėginyje po EKV dėl SK pluošto pažeidimų, susidarius mažo porų dydžio struktūrai [79], tai patvirtino ir mikroskopinė šių SK analizė (žr. 7 pav.). Nustatyta, kad UG poveikis lėmė SK dalelių suardymą ir kartu GAP sumažėjimą, todėl po EUG ir EUG+C gauta žymiai mažesnės šio parametro vertės (vidutiniškai 1722,75 $\mu\text{mol/g}$). Reikšmingai didesnis ($p < 0,05$) GAP gautas TSK mėginyje po EKV (3234,55 $\mu\text{mol/g}$). TSK po EC ir ŠSK po EUG mėginiuose, kuriuose nustatyta porėta struktūra (žr. 7 pav.), gautos didžiausios GAP vertės (atitinkamai 3311,90 ir 4612,75 $\mu\text{mol/g}$). Manoma, kad tokius rezultatus lėmė susiformavusi SK pluošto struktūra ir didelės poros, padedančios sulaikyti didesnę vandens kiekį. Lyginant GAP vertes tarp skirtingomis sąlygomis išgautų ŠSK mėginių, nustatyta, kad celiulaze ir EUG veikiant atskirai, gaunamas didesnės GAP vertės (3825,21 ir 4612,75 $\mu\text{mol/g}$), nei taikant kombinuotą metodą (2981,41 $\mu\text{mol/g}$). Taip pat galima paminėti, kad TSK mėginių GAP buvo reikšmingai mažesnis ($p < 0,05$) nei ŠSK mėginių visais atvejais, išskyrus EKV, kai TSK mėginio GAP nustatytas 11,5 % didesnis nei ŠSK. Pagal mokslinę literatūrą [95], žaliavos apdorojimas rūgštimis ar šarmais padidina SK pluošto poringumą ir savitąjį paviršiaus plotą, kartu ir gliukozės surišimo pajėgumą.



9 pav. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų iš ryžių sėlenų GAP. EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze; EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze

Literatūros šaltiniuose teigiama, kad SK gebėjimas absorbuoti gliukozę, kaip ir sąveika su vandeniu ir aliejumi, priklauso nuo jų dalelių dydžio [41]. Tiriant skirtingų žaliavų maistinių skaidulų gliukozės absorbcijos pajėgumą (GAP), nustatyta, kad mažėjant SK dalelių dydžiui, GAP reikšmingai mažėjo [41]. Tokia tendencija grindžiama tuo, kad didesnės dalelės geriau sulaiko vandenį, kas lemia sumažėjusį vandens judėjimą ir padidėjusį pajėgumą išlaikyti gliukozę SK pluošto paviršiuje [94].

Antioksidacinis aktyvumas. Maistinės skaidulos, išskirtos iš augalinės kilmės žaliavų ir jų perdirbimo šalutinių produktų, savo pluošto matricoje gali turėti polifenolinių junginių (fenolinių rūgščių ir flavonoidų), kurie pasižymi antioksidaciniu poveikiu [96, 97]. Tirpių vandenyje ir tirpių šarmuose skaidulinių medžiagų, išekstrahuotų skirtingomis sąlygomis, DPPH radikalų sujungimo ir ABTS⁺⁺ katijonų radikalų surišimo gebos tyrimo rezultatai 9 lentelėje.

Rezultatai parodė, kad DPPH ir ABTS⁺⁺ radikalų surišimo geba priklausė nuo ekstrakcijos metodo. Didžiausia DPPH radikalų sujungimo geba nustatyta TSK mėginiuose po EUG (33,33–39,92 %) ir po hidrolizės celiulaze (30,78–32,66 %), o mažiausia – TSK mėginiuose po EKV (17,20–20,83 %). TSK mėginių DPPH radikalų sujungimo geba sudarė vidutiniškai 37,34 ir 31,15 %, atitinkamai 5 ir 10 mg/ml koncentracijos vitamino C radikalų surišimo gebos. 5 ir 10 mg/ml koncentracijos ŠSK mėginių DPPH radikalų surišimo pajėgumas nustatytas vidutiniškai 85,7 ir 79,8 % mažesnis nei TSK mėginių, gautų tomis pačiomis ekstrakcijos sąlygomis. I. Nandi ir M. Ghosh'as [98] nustatė, kad vandenyje netirpių SK mėginiai pasižymėjo reikšmingai mažesniu laisvųjų radikalų surišimo pajėgumu nei vandenyje tirpios SK, gautos iš RS.

9 lentelė. Vandenyje tirpių (TSK) ir šarmuose tirpių (ŠSK) skaidulinių medžiagų antioksidacinis aktyvumas

Mėginys	DPPH radikalų surišimo aktyvumas, %		ABTS ⁺⁺ radikalų surišimo aktyvumas, %	
	Mėginio koncentracija		Mėginio koncentracija	
	5 mg/ml	10 mg/ml	5 mg/ml	10 mg/ml
Kontrolė (Vitaminas C)	66,94±0,04	92,88±0,01	31,69±0,02	60,16±0,04
TSK				
EKV	17,20±0,03	20,83±0,02	4,00±0,03	9,25±0,02
EC	30,78±0,02	32,66±0,01	21,00±0,01	20,78±0,03
EUG	33,33±0,03	39,92±0,01	14,38±0,02	19,41±0,01
EUG+C	18,68±0,01	22,31±0,04	-	0,91±0,01
ŠSK				
EKV	-	-	13,81±0,01	18,72±0,02
EC	2,55±0,01	6,59±0,02	21,46±0,01	22,37±0,01
EUG	6,32±0,02	8,47±0,00	17,12±0,01	21,69±0,01
EUG+C	-	-	19,86±0,01	23,29±0,01
Čia EKV – ekstrakcija karštu vandeniu; EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze; EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu; EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze;				

Didžiausia ABTS⁺⁺ radikalų surišimo geba nustatyta TSK mėginiuose po EC (vidutiniškai 20,89 %), o po EUG (vidutiniškai 16,89 %) ir EKV (vidutiniškai 6,62 %) gautos mažesnės AA_{ABTS⁺⁺} vertės. TSK mėginių ABTS⁺⁺ radikalų surišimo geba sudarė vidutiniškai 41,42 ir 17,15 %, atitinkamai 5 ir

10 mg/ml koncentracijos vitamino C AA. Pagal gautus rezultatus, didžiausias ŠSK mėginių ABTS^{•+} radikalų surišimo aktyvumas, nustatytas mėginiuose po EC (21,46 %) ir EUG+C (23,29 %). Nežymiai mažesnės AA_{ABTS} vertės (vidutiniškai 19,41 %) nustatyta ŠSK mėginiuose po apdorojimo ultragarsu (EUG). Galima paminėti, kad ŠSK mėginiai pasižymėjo didesniu ABTS^{•+} radikalų surišimo aktyvumu nei TSK. Analogiškos tendencijos gautos, analizuojant tirpiųjų polisacharidų ir hemiceliuliozių iš migdolų gumos ABTS^{•+} radikalų surišimo pajėgumą [92].

Įvertinus gautus rezultatus, galima priimti išvadą, kad EKV labiausiai sumažino SK potencialą surišti laisvuosius radikalus. Tai galėjo lemti didesni pažeidimai polisacharidų struktūroje, susidarę veikiant aukštai temperatūrai, antioksidacinių savybių turintys junginiai galimai suskilo. Kitais ekstrakcijos metodais gautų SK DPPH ir ABTS^{•+} radikalų surišimo potencialas didesnis galimai dėl padidėjusio smulkių dalelių kiekio, o kartu ir jų paviršiaus ploto (žr. 8 pav.). UG ir celiulaze veikiant atskirai, TSK mėginių DPPH ir ABTS radikalų surišimo gebos padidėjo, o taikant kombinuotą metodą – sumažėjo. Pagal kitų autorių tyrimus [96, 99], maistinių skaidulų AA didėja, mažėjant analizuojamosios medžiagos dalelių dydžiui, nes iš polisacharidų molekulių atskyla antioksidacinių savybių turintys junginiai, pavyzdžiui, ferulo rūgštis. Tačiau literatūros duomenys taip pat rodo [96, 79], kad kai kuriais atvejais ultragarso bangos gali suskaidyti antioksidacinių savybių turinčius junginius, priklausomai nuo ekstrahuojamosios žaliavos ir ekstrakcijos sąlygų.

Apibendrinant galima teigti, kad vandenyje ir šarmuose tirpūs polisacharidai, išskirti iš ryžių sėlenų, galėjo reaguoti su laisvaisiais radikalais ir taip juos stabilizuoti. Tai padidina šių bioaktyvių medžiagų galimybes įtraukti juos į maisto produktų sudėtį, kaip komponentus, apsaugančius nuo oksidacinio poveikio.

IŠVADOS

1. Pritaikius ryžių sėlenų sausą frakcionavimą, gauta RS frakcija (dalelių dydis $>500 \mu\text{m}$) su didesniu vandenyje tirpių ir netirpių skaidulų kiekiu (atitinkamai 7,48 ir 35,17 g/100 g s.m.), didesnėmis vandens įgėrimo ir brinkimo galios vertėmis (atitinkamai 1,41 ir 2,41), lyginant su nefrakcionuota žaliava (atitinkamai 6,68 ir 25,78 g/100 g s.m.; 0,99 ir 2,02).
2. Taikant ekstrakciją karštu vandeniu (EKV), iš $\text{RS}_{>500 \mu\text{m}}$ frakcijos galima išekstrahuoti 6,36 g/100 g s.m. vandenyje tirpių ir 19,98 g/100 g s.m. netirpių skaidulų, kurių išėiga sudaro, atitinkamai 85,07 ir 56,81 % žaliavoje nustatytų kiekių.
3. Vieno faktoriaus eksperimentas ir nustatyti regresijos koeficientai patvirtino, kad apdorojimo ultragarsu (UG) trukmė ir temperatūra turėjo reikšmingos įtakos TSK (atitinkamai $R^2 = 1$ ir $R^2 = 0,9511$) ir NSK ($R^2 = 1$ ir $R^2 = 0,9666$) ekstrakcijos efektyvumui, taikant kartu su EKV. Medžiagos ir vandens santykis (m / v) turėjo mažesnę įtaką (atitinkamai $R^2 = 0,2528$ ir $R^2 = 0,8345$).
4. Optimizavus apdorojimo ultragarsu parametrus, taikant kartu su EKV, TSK ir NSK išėigoms prognozuoti pagal eksperimentinius duomenis sudarytas matematinis modelis, kurio F vertės (18,95 ir 24,72) ir $p < 0,001$ rodo, kad kvadratinis modelis yra adekvatus, o aukštos R^2_{adj} vertės (0,856 TSK ir 0,847 NSK), patvirtina, kad >80 % rezultatų gali būti paaiškinta gautu modeliu. Optimizuotomis apdorojimo ultragarsu sąlygomis (temperatūra $50 \text{ }^\circ\text{C}$, trukmė 30 min, esant m / v santykiui 1:4), taikant kartu su EKV, iš RS galima išgauti 6,78 g/100 g s.m. TSK ir 22,69 g/100 g s.m. NSK.
5. Skirtingų ekstrakcijos metodų palyginamasis įvertinimas parodė, kad ryžių sėlenų hidrolizavimas celiulaze sumažino pagal bendrą SK kiekį žaliavoje nustatytas TSK išėigas, bet nežymiai padidino NSK ir ŠSK išėigas (atitinkamai 12,33; 50,41; 14,81 %), lyginant su EKV (atitinkamai 14,92; 46,85; 13,25 %). Didesnės TSK, NSK ir ŠSK išėigos gautos, taikant RS hidrolizę celiulaze ir apdorojimą ultragarso kavitacija kartu (atitinkamai 21,17; 68,16; 19,09 %). Ekstrakcija ultragarsu nustatytas kaip efektyviausias metodas SK išgauti iš ryžių perdirbimo šalutinių produktų. Taikant šį metodą, SK medžiagos išgaunamos mažesnėmis energijos sąnaudomis (žemesnėje temperatūroje) ir per trumpesnę laiką (20,61 % TSK; 72,59 % NSK; 22,46 % ŠSK), o išekstrahuotas BSK kiekis sudarė 93,20 % žaliavoje nustatyto kiekio.
6. Ekstrakcijos metodas turėjo reikšmingos įtakos TSK ir ŠSK mikrostruktūros pokyčiams ir fizikocheminėms savybėms. Mikrostruktūros analizė parodė, kad EKV lėmė didesnio porėtumo ir didesnių dalelių SK struktūros susidarymą. Taikant ekstrakciją celiulaze ir UG, susidarė homogeniškesniausia, smulkių dalelių SK struktūra. Veikiant tik UG ar celiulaze, susiformavo porėtesnė SK pluošto struktūra, su didesnio dydžio dalelėmis, turinčiomis daugiau paviršiaus pažeidimų, lyginant su kombinuotu metodu.
7. FT-IR ir monosacharidų chromatografinė analizė parodė, kad vandenyje tirpių ir šarmuose tirpių skaidulų struktūroje vyrauja, atitinkamai piranozės (heksozės) ir furanozės (pentozės ir heksozės) formos liekanos.
8. Tyrimas parodė, kad ekstrakcijos sąlygos turi reikšmingos įtakos TSK ir ŠSK technologinėms ir funkcinėms savybėms. Ekstrakcija UG lėmė didžiausias ŠSK aliejaus ir vandens absorbcijos, brinkimo galios ir gliukozės absorbcijos vertes (atitinkamai 3,95; 6,01; 7,01; 4612,75 $\mu\text{mol/g}$) ir TSK tirpumą vandenyje (0,23 %). Ekstrakcija karštu vandeniu lėmė didžiausią TSK vandens įgėrimo indeksą ir brinkimo galią (atitinkamai 4,06 ir 5,06), taip pat didžiausią ŠSK tirpumą vandenyje (0,36 %). Didžiausiu potencialu surišti laisvuosius radikalus pasižymėjo TSK ir ŠSK mėginiai, gauti po ekstrakcijos ultragarsu / celiulaze, mažiausiu – po karšto vandens ekstrakcijos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. TEJADA-ORTIGOZA, V., ir kt. Advances in the Functional Characterization and Extraction Processes of Dietary Fiber. *Food Engineering Reviews* [interaktyvus]. 2016, 8(3), 251–271 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12393-015-9134-y>.
2. GARCIA-AMEZQUITA, L.E., ir kt. Dietary Fiber Concentrates from Fruit and Vegetable By-products: Processing, Modification, and Application as Functional Ingredients. *Food and Bioprocess Technology* [interaktyvus]. 2018, 11(8), 1439–1463 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2117-2>.
3. ALAUDDINA, M., ir kt. Rice Bran as a Functional Food: An Overview of the Conversion of Rice Bran into a Superfood/Functional Food. *Superfood and Functional Food - An Overview of Their Processing and Utilization* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.intechopen.com/books/superfood-and-functional-food-an-overview-of-their-processing-and-utilization/rice-bran-as-a-functional-food-an-overview-of-the-conversion-of-rice-bran-into-a-superfood-functiona>.
4. JIA, M., ir kt. Structural characteristics and functional properties of soluble dietary fiber from defatted rice bran obtained through *Trichoderma viride* fermentation. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2019, 94, 468–474 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X19301213>.
5. TAN, B.L., M.E. NORHAIZAN. Production of Rice By-products. Iš: TAN, B.L., M.E. NORHAIZAN. *Rice By-products: Phytochemicals and Food Products Application* [interaktyvus]. Cham: Springer International Publishing, 2020. 13–39 [žiūrėta 2021-03-25]. ISBN 978-3-030-46153-9. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-030-46153-9_3.
6. CHEN, S., ir kt. Ultrasound-Assisted Enzymatic Extraction of Dietary Fiber From Pods. *Procedia Engineering* [interaktyvus]. 2011, 15, 5056–5061 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705811024404>.
7. CHAWLA, R., G.R. PATIL. Soluble Dietary Fiber. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [interaktyvus]. 2010, 9(2), 178–196 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1541-4337.2009.00099.x>.
8. LI, Y.O., A.R. KOMAREK. Dietary fibre basics: Health, nutrition, analysis, and applications. *Food Quality and Safety* [interaktyvus]. 2017, 1(1), 47–59 [žiūrėta 2021-03-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1093/fqsafe/fyx007>.
9. BOUAZIZ, A., ir kt. Optimization of Insoluble and Soluble Fibres Extraction from *Agave americana* L. Using Response Surface Methodology. *Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2014, [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2014/627103/>.
10. DAI, F.-J., C.-F. CHAU. Classification and regulatory perspectives of dietary fiber. *Journal of Food and Drug Analysis* [interaktyvus]. 2017, 25(1), 37–42 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1021949816301429>.
11. KAČERAUSKIS, D., ir kt. *Funkcinis maistas ir jo komponentai*. Kaunas: Lietuvos maisto institutas. 2003, 54. ISBN 978-9955-9586-1-1.
12. EL KHOURY, D., ir kt. Beta Glucan: Health Benefits in Obesity and Metabolic Syndrome. *Journal of Nutrition and Metabolism* [interaktyvus]. 2012, [žiūrėta 2021-03-15]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3236515/>.

13. ZHAO, Z., ir kt. Ultrasound extraction optimization of *Acanthopanax senticosus* polysaccharides and its antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2013, 59, 290–294 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301300250X>.
14. YING, Z., X. HAN, J. LI. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2011, 127(3), 1273–1279 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611001877>.
15. ZHANG, W., ir kt. Properties of soluble dietary fiber-polysaccharide from papaya peel obtained through alkaline or ultrasound-assisted alkaline extraction. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2017, 172, 102–112 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717305374>.
16. LUI THUI, Y., R. BAGHYA NISHA, M.S. MEERA. Cereal by-products as an important functional ingredient: effect of processing. *Journal of Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2019, 56(1), 1–11 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6342793/>.
17. SHARIF, M.K., ir kt. Rice Bran: A Novel Functional Ingredient. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2014, 54(6), 807–816 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.608586>.
18. BHOSALE, S. Processing and Nutritional Composition of Rice Bran. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal* [interaktyvus]. 2015, 3, 74–80. Prieiga per: <https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.3.1.08>
19. WANG, J., ir kt. Dietary fibre enrichment from defatted rice bran by dry fractionation. *Journal of Food Engineering* [interaktyvus]. 2016, 186, 50–57 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://research.wur.nl/en/publications/dietary-fibre-enrichment-from-defatted-rice-bran-by-dry-fractiona.in>
20. DAOU, C., H. ZHANG. Functional and physiological properties of total, soluble, and insoluble dietary fibres derived from defatted rice bran. *Journal of Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2014, 51(12), 3878–3885 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4252435/>.
21. ZHANG, Y., ir kt. Effects and mechanism of dilute acid soaking with ultrasound pretreatment on rice bran protein extraction. *Journal of cereal science* [interaktyvus]. 2019, [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201900362038>.
22. SOMRUETAI L., P. RUMPAGAPORN. Preparation of alkali-extractable hemicellulose from defatted rice bran. Iš: 52. *Kasetsart University Annual Conference, Bangkok (Thailand), 4-7 Feb 2014* [interaktyvus]. 2014 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=TH2017000661>.
23. HENDERSON, A.J., ir kt. Chemopreventive Properties of Dietary Rice Bran: Current Status and Future Prospects. *Advances in Nutrition* [interaktyvus]. 2012, 3(5), 643–653 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3648746/>.
24. KUMAR, P., ir kt. Comparative study on conventional, ultrasonication and microwave assisted extraction of γ -oryzanol from rice bran. *Journal of Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2016, 53(4), 2047–2053 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4926917/>.

25. IM, H.J., K.Y. YOON. Production and characterisation of alcohol-insoluble dietary fibre as a potential source for functional carbohydrates produced by enzymatic depolymerisation of buckwheat hulls. *Czech Journal of Food Sciences* [interaktyvus]. 2015, 33(5), 449–457 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: https://www.agriculturejournals.cz/web/cjfs.htm?type=article&id=200_2015-CJFS.
26. GOODMAN, B.A. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts* [interaktyvus]. 2020, 5(3), 143–162 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2369969820300931>.
27. HOPKINS, M.J., ir kt. Degradation of Cross-Linked and Non-Cross-Linked Arabinoxylans by the Intestinal Microbiota in Children. *Applied and Environmental Microbiology* [interaktyvus]. 2003, 69(11), 6354–6360 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://aem.asm.org/content/69/11/6354>.
28. KADZIAUSKAS, J. *Biochemijos pagrindai. Bendrasis vadovėlis*. Vilnius. 2012, 196-199. ISBN 978-9955-634-87-4.
29. YEOH, S., J. SHI, T.A.G. LANGRISH. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination* [interaktyvus]. 2008, 218(1), 229–237 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407005292>.
30. NIAZ, K., F. KHAN, M.A. SHAH. Chapter 18 - Analysis of carbohydrates (monosaccharides, polysaccharides). Iš: SANCHES SILVA, A. ir kt. *Recent Advances in Natural Products Analysis* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, 621–633 [žiūrėta 2021-03-25]. ISBN 978-0-12-816455-6. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128164556000184>.
31. ANDERSSON, A.A.M., N. RÜEGG, P. ÅMAN. Molecular weight distribution and content of water-extractable β -glucan in rye crisp bread. *Journal of Cereal Science* [interaktyvus]. 2008, 47(3), 399–406 [žiūrėta 2021-03-25]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521007000896>.
32. AHMED, F., S. SAIRAM, A. UROOJ. In vitro hypoglycemic effects of selected dietary fiber sources. *Journal of Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2011, 48(3), 285–289 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0153-7>.
33. BARSANTI, L. ir kt. Chemistry, physico-chemistry and applications linked to biological activities of β -glucans. *Natural Product Reports* [interaktyvus]. 2011, 28(3), 457–466 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/np/c0np00018c>.
34. BOUAZIZ, F. ir kt. Water-soluble polysaccharides and hemicelluloses from almond gum: Functional and prebiotic properties. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2016, 93, 359–368 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016311862>.
35. CELEBIOGLU, H.Y. ir kt. Effect of extraction conditions on hemicellulose yields and optimisation for industrial processes. *International Journal of Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2012, 47(12), 2597–2605 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.2012.03139.x>.
36. BALTRUŠIS, R. ir kt. *Organinė chemija. 2 dalis. Vadovėlis*. Vilnius: Aldorija, 1999, 278. ISBN: 9986820022.

37. ABDUL-HAMID, A., Y.S. LUAN. Functional properties of dietary fibre prepared from defatted rice bran. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2000, 68(1), 15–19 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814699001454>.
38. GUPTA, P., K.S. PREMAVALLI. In-Vitro Studies on Functional Properties of Selected Natural Dietary Fibers. *International Journal of Food Properties* [interaktyvus]. 2011, 14(2), 397–410 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10942910903207736>.
39. THREAPLETON, D.E. ir kt. Dietary fibre intake and risk of cardiovascular disease: systematic review and meta-analysis. *BMJ* [interaktyvus]. 2013, 347 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.bmj.com/content/347/bmj.f6879>.
40. GUILLON, F., M. CHAMP. Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology. *Food Research International* [interaktyvus]. 2000, 33(3), 233–245 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996900000387>.
41. ZHAO, G., ir kt. A Comparison of the Chemical Composition, In Vitro Bioaccessibility and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds from Rice Bran and Its Dietary Fibres. *Molecules* [interaktyvus]. 2018, 23(1), 202 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org>.
42. AJILA, C.M., U.J.S. PRASADA RAO. Mango peel dietary fibre: Composition and associated bound phenolics. *Journal of Functional Foods* [interaktyvus]. 2013, 5(1), 444–450 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464612001831>.
43. HU, H., Q. ZHAO. Optimization extraction and functional properties of soluble dietary fiber from pineapple pomace obtained by shear homogenization-assisted extraction. *RSC Advances* [interaktyvus]. 2018, 8(72), 41117–41130 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra06928j>.
44. ANDERSON, J.W., ir kt. Health benefits of dietary fiber. *Nutrition Reviews* [interaktyvus]. 2009, 67(4), 188–205 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1753-4887.2009.00189.x>.
45. KENDALL, C.W.C., A. ESFAHANI, D.J.A. JENKINS. The link between dietary fibre and human health. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2010, 24(1), 42–48 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X09001611>.
46. MARAGKOUidakis, P. Dietary Fibre. *EU Science Hub - European Commission* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://ec.europa.eu/jrc/en/health-knowledge-gateway/promotion-prevention/nutrition/fibre>.
47. NIETO CALVACHE, J., ir kt. Antioxidant characterization of new dietary fiber concentrates from papaya pulp and peel (*Carica papaya* L.). *Journal of Functional Foods* [interaktyvus]. 2016, 27, 319–328 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464616302882>.
48. WOOD, P.J. Cereal β -glucans in diet and health. *Journal of Cereal Science* [interaktyvus]. 2007, 46(3), 230–238 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521007001270>.
49. ZHANG, Q.-A., ir kt. Optimisation of ultrasound extraction for flavonoids from semen astragali complanati and its identification by HPLC-DAD-MS/MS. *International Journal of Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2013, 48(9), 1970–1976 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijfs.12178>.

50. SEREEWATTHANAWUT, I., ir kt. Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2008, 99(3), 555–561 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407000260>.
51. İLBAY, Z., S. ŞAHİN, Ş.İ. KIRBAŞLAR. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of rosehip (*Rosa canina* L.) with response surface methodology. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [interaktyvus]. 2013, 93(11), 2804–2809 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsfa.6104>.
52. ZHANG, Q.-W., L.-G. LIN, W.-C. YE. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. *Chinese Medicine* [interaktyvus]. 2018, 13(1), 20 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x>.
53. GARCIA-AMEZQUITA, L.E., ir kt. Extraction and Modification of Dietary Fiber Applying Thermal Processes. Iš: WELTI-CHANES, J. ir kt. *Science and Technology of Fibers in Food Systems* [interaktyvus]. Cham: Springer International Publishing, 2020, 329–342 [žiūrėta 2021-03-26]. ISBN 978-3-030-38654-2 Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-030-38654-2_14.
54. WANG, J., ir kt. Optimisation of ultrasound-assisted enzymatic extraction of arabinoxylan from wheat bran. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2014, 150, 482–488 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613015707>.
55. BAJAJ, P., R. MAHAJAN. Cellulase and xylanase synergism in industrial biotechnology. *Applied Microbiology and Biotechnology* [interaktyvus]. 2019, 103(21), 8711–8724 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10146-0>.
56. BARBA, F.J., ir kt. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2016, 49, 96–109 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415301072>.
57. AZMIR, J., ir kt. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering* [interaktyvus]. 2013, 117(4), 426–436 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877413000277>.
58. ROSELLÓ-SOTO, E., ir kt. Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2015, 45(2), 296–310 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415001703>.
59. PATIST, A., D. BATES. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* [interaktyvus]. 2008, 9(2), 147–154 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685640700121X>.
60. WANG, L., C.L. WELLER. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2006, 17(6), 300–312 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224405003559>.
61. RODRIGUES, S., G.A.S. PINTO. Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder. *Journal of Food Engineering* [interaktyvus]. 2007, 80(3), 869–872 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877406005395>.

62. HROMÁDKOVÁ, Z., A. EBRINGEROVÁ, P. VALACHOVIČ. Ultrasound-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from the roots of valerian (*Valeriana officinalis* L.). *Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus]. 2002, 9(1), 37–44 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417701000931>.
63. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 712:2010]. Grūdai ir jų produktai. Drėgmės kiekio nustatymas. Pamatinis metodas (ISO 712:2009) = Cereals and cereal products. Determination of moisture content. Reference method: Europos standartas EN ISO 712:2009 turi Lietuvos standarto statusą. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2010.
64. MILLER, G.L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry* [interaktyvus]. 1959, 31(3), 426–428 [žiūrėta 2021-05-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>.
65. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS MINISTERIJA, LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST 1944:2003]. Miltiniai Kepiniai Ir Konditerijos Gaminiai. Riebalų Kiekio Nustatymo Metodai (AOAC 922.06, AOAC 963.15) = Bakery Goods and Confectionery. Methods for Determination of Fat Content (AOAC 922.06, AOAC 963.15). Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2003.
66. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 20483:2014]. Varpinių ir ankštinių javų grūdai. Azoto kiekio nustatymas ir žalių baltymų kiekio apskaičiavimas. Kjeldalio metodas (ISO 20483:2013) = Cereals and pulses - Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content - Kjeldahl method (ISO 20483:2013): Europos standartas EN ISO 20483:2013 turi Lietuvos standarto statusą. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2014.
67. AOAC. Official methods of analysis. Method 32-05.01. Total dietary fiber method. Official Methods of Analysis of AOAC International, 17th ed. Gaithersburg (MD): CAB publisher, 2000.
68. AACC. Approved methods of analysis, 11th Ed. Method 32-21.01. Soluble and insoluble dietary fiber method. Cereals & Grains Association, St. Paul, MN, U.S.A, 1999.
69. KOUBAA, M., ir kt. Water-soluble polysaccharides from *Opuntia stricta* Haw. fruit peels: recovery, identification and evaluation of their antioxidant activities. *International agrophysics* [interaktyvus]. 2015, 29(3), 299–306 [žiūrėta 2021-05-05]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1515/intag-2015-0035>
70. ZHANG, D.-Y., ir kt. Ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry leaves and their effect on enhancing antioxidant activity. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2016, 137, 473–479 [žiūrėta 2021-05-11]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715011054>.
71. ONIPE, O.O., D. BESWA, A.I.O. JIDEANI. Effect of size reduction on colour, hydration and rheological properties of wheat bran. *Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2017, 37(3), 389–396 [žiūrėta 2021-04-11]. Prieiga per: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0101-20612017000300389&lng=en&nrm=iso&tlng=en.
72. ZHENG, Y., Y. LI. Physicochemical and functional properties of coconut (*Cocos nucifera* L) cake dietary fibres: Effects of cellulase hydrolysis, acid treatment and particle size distribution. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2018, 257, 135–142 [žiūrėta 2021-04-11]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461830428X>.

73. HUANG, S.-C., ir kt. In Vitro Interactions on Glucose by Different Fiber Materials Prepared from Mung Bean Hulls, Rice Bran and Lemon Pomace. *Journal of Food and Drug Analysis* [interaktyvus]. 2009, 17, 307–314. [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2599>
74. WANG, Y., C. WANG, M. GUO. Effects of Ultrasound Treatment on Extraction and Rheological Properties of Polysaccharides from *Auricularia Cornea* var. *Li*. *Molecules* [interaktyvus]. 2019, 24(5) [žiūrėta 2021-05-10]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6429225/>.
75. YANG, L., ir kt. Response surface optimization of ultrasound-assisted flavonoids extraction from the flower of *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl. *Journal of Separation Science* [interaktyvus]. 2010, 33(9), 1349–1355 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/jssc.200900776>
76. HEMWIMOL, S., P. PAVASANT, A. SHOTIPRUK. Ultrasound-assisted extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia*. *Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus]. 2006, 13(6), 543–548 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417705000842>.
77. CHEN, K., ir kt. Ultrasound-assisted extraction of dietary fiber from *Citrus Changshan-huyou* peels. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* [interaktyvus]. 2014, 6(10), 312–318 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.jocpr.com/abstract/ultrasoundassisted-extraction-of-dietary-fiber-from-citrus-changshan-huyou-peels-3917.html>
78. SURIN, S., ir kt. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from purple glutinous rice bran (*Oryza sativa* L.) and their antioxidant activities. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2020, 10(1), 10410 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-67266-1>.
79. TCHABO, W., ir kt. Impact of extraction parameters and their optimization on the nutraceuticals and antioxidant properties of aqueous extract mulberry leaf. *International Journal of Food Properties* [interaktyvus]. 2018, 21(1), 717–732 [žiūrėta 2021-05-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1446025>.
80. PETIGNY, L., ir kt. Batch and Continuous Ultrasound Assisted Extraction of Boldo Leaves (*Peumus boldus* Mol.). *International Journal of Molecular Sciences* [interaktyvus]. 2013, 14(3), 5750–5764 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3634473/>.
81. KUSTERS, K.A., ir kt. Energy—size reduction laws for ultrasonic fragmentation. *Powder Technology* [interaktyvus]. 1994, 80(3), 253–263 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591094028524>.
82. WANG, J., ir kt. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Artemisia selengensis* Turcz and its antioxidant and anticancer activities. *Journal of Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2016, 53(2), 1025–1034 [žiūrėta 2021-05-11]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4837744/>.
83. CHYLISKA, M. ir kt. Study on dietary fibre by Fourier transform-infrared spectroscopy and chemometric methods. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2015, 196, 114–122 [žiūrėta 2021-05-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.029>.

84. PENG, F., ir kt. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances* [interaktyvus]. 2012, 30(4), 879–903 [žiūrėta 2021-05-10]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975012000316>.
85. PENG, X., ir kt. Characteristics of the Water- and Alkali-Soluble Hemicelluloses Fractionated by Sequential Acidification and Graded-Ethanol from Sweet Maize Stems. *Molecules* [interaktyvus]. 2019, 24(1) [žiūrėta 2021-05-07]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6337417/>.
86. MICKEVIČIUS, D. *Cheminės analizės metodai. I dalis*. Vilnius: Žiburio leidykla. 1998, 130–170. ISBN 9986-542-20-2.
87. KARRA, S., ir kt. Effect of extraction methods on the physicochemical, structural, functional, and antioxidant properties of the dietary fiber concentrates from male date palm flowers. *Journal of Food Biochemistry* [interaktyvus]. 2020, 44(6), e13202 [žiūrėta 2021-04-12]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfbc.13202>.
88. CHU, J., ir kt. Improved physicochemical and functional properties of dietary fiber from millet bran fermented by *Bacillus natto*. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2019, 294, 79–86 [žiūrėta 2021-04-12]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814619308313>
89. LUO, A., ir kt. In Vitro and In Vivo Antioxidant Activity of a Water-Soluble Polysaccharide from *Dendrobium denneanum*. *Molecules* [interaktyvus]. 2011, 16(2), 1579–1592 [žiūrėta 2021-04-28]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6259659/>.
90. XIE, F., ir kt. Structural and Physicochemical Characteristics of Rice Bran Dietary Fiber by Cellulase and High-Pressure Homogenization. *Applied Sciences* [interaktyvus]. 2019, 9(7), 1270 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/7/1270>.
91. LIU, Y., ir kt. Chemical composition, structure, physicochemical and functional properties of rice bran dietary fiber modified by cellulase treatment. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2021, 342, 128352 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814620322147>.
92. BOUAZIZ, F., ir kt. Biological properties of water-soluble polysaccharides and hemicelluloses from almond gum. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2017, 95, 667–674 [žiūrėta 2021-04-15]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016315331>.
93. ZHU, K., ir kt. Effect of ultrafine grinding on hydration and antioxidant properties of wheat bran dietary fiber. *Food Research International* [interaktyvus]. 2010, 43(4), 943–948 [žiūrėta 2021-04-13]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996910000232>.
94. DAOU, C., H. ZHANG. Study on Functional Properties of Physically Modified Dietary Fibres Derived from Defatted Rice Bran. *Journal of Agricultural Science* [interaktyvus]. 2012, 4(9) [žiūrėta 2021-04-30]. Prieiga per: https://www.academia.edu/34260606/Study_on_Functional_Properties_of_Physically_Modified_Dietary_Fibres_Derived_from_Defatted_Rice_Bran.
95. QI, J., ir kt. The effect of chemical treatment on the In vitro hypoglycemic properties of rice bran insoluble dietary fiber. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2016, 52, 699–706 [žiūrėta 2021-04-12]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15300539>.

96. DELFANIAN, M., R. ESMAEILZADEH KENARI, M.A. SAHARI. Influence of extraction techniques on antioxidant properties and bioactive compounds of loquat fruit (*Eriobotrya japonica* Lindl.) skin and pulp extracts. *Food Science & Nutrition* [interaktyvus]. 2015, 3(3), 179–187 [žiūrėta 2021-04-13]. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4431785/>.
97. INSUAN, O., ir kt. Antimutagenic and Antioxidant Activities of Thai Rice Brans. *Journal of Cancer Prevention* [interaktyvus]. 2017, 22(2), 89–97 [žiūrėta 2021-04-13]. Prieiga per: <http://www.jcpjournal.org/journal/view.html?doi=10.15430/JCP.2017.22.2.89>.
98. NANDI, I., M. GHOSH. Studies on functional and antioxidant property of dietary fibre extracted from defatted sesame husk, rice bran and flaxseed. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre* [interaktyvus]. 2015, 5(2), 129–136 [žiūrėta 2021-04-13]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212619815000030>.
99. ZHU, F., ir kt. Effect of micronization technology on physicochemical and antioxidant properties of dietary fiber from buckwheat hulls. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* [interaktyvus]. 2014, 3(3), 30–34 [žiūrėta 2021-04-13]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878818113001552>.

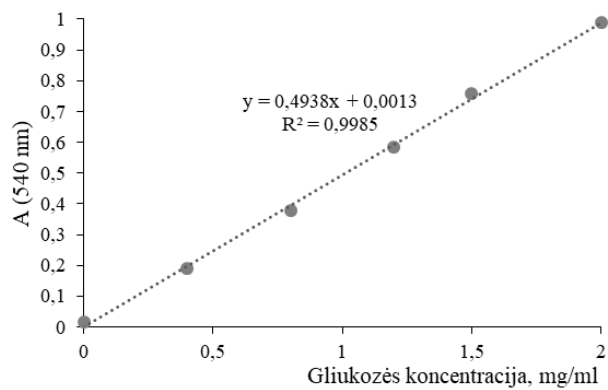
DARBO REZULTATŲ PUBLIKAVIMAS

Darbo rezultatai pristatyti studentų mokslinėje konferencijoje „Chemija ir cheminė technologija 2021“ ir publikuoti konferencijos pranešimų medžiagoje:

Kristina Valentavičiūtė, Daiva Žadeikė, Joana Bendoraitienė, Elena Bartkiene, Gražina Juodeikienė. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos iš ryžių sėlenų metodų palyginamasis įvertinimas. Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14 / rinkinio sudarytojai: T. Dambrauskas, G. Kručaitė, D. Sinkevičiūtė; Kauno technologijos universitetas. Cheminės technologijos fakultetas. eISSN 2538-7332. p. 62-66.

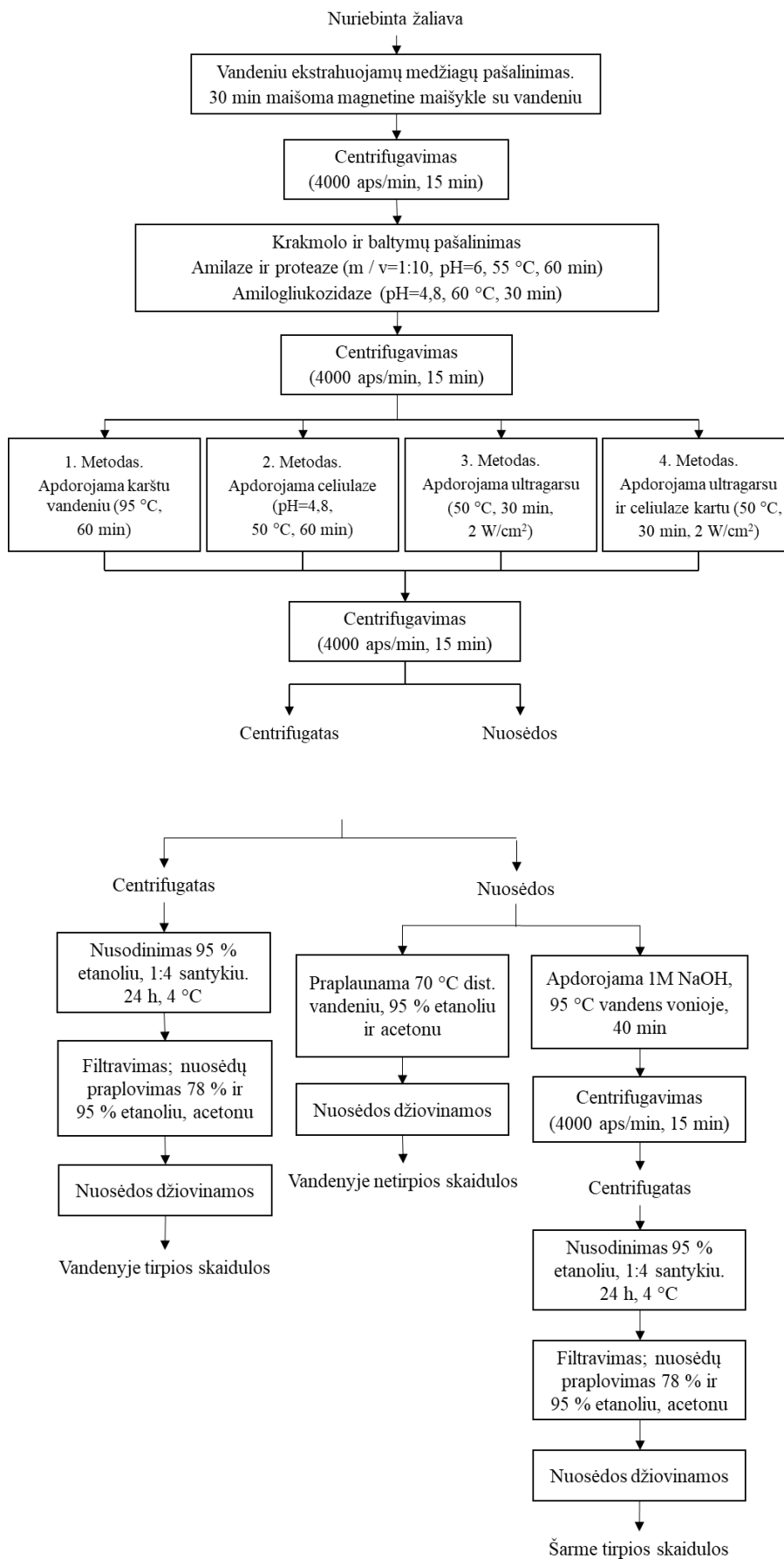
PRIEDAI

1 priedas. Kalibracinė gliukozės tiesė



10 pav. Absorbcijos priklausomybė nuo gliukozės (mg/ml) koncentracijos tirpale

2 priedas. Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos skirtingais metodais schema



11 pav. Žaliavos apdorojimo, skaidulinių medžiagų ekstrakcijos skirtingais būdais schema

3 priedas. Matematinio modelio kintamųjų atsakams Y_1 ir Y_2 sudarymas

10 lentelė. Polinominis modelis išeigai Y_1

	Estimate	Std. Error	t statistic	<i>p</i>
Intercept	36,3657	5,9656	6,096	< 0,001
X_2	-1,4005	0,2954	-4,741	0,001
X_1^2	-0,0009	0,0001	-6,618	< 0,001
X_2^2	0,0163	0,0367	4,445	0,002
Multiple R^2	R^2_{adj}	F		<i>p</i>
0,892	0,856	24,72		< 0,001

11 lentelė. Polinominis modelis išeigai Y_2

	Estimate	Std. Error	t statistic	<i>p</i>
Intercept	126,025	24,286	5,202	< 0,001
X_1	-2,647	0,378	-6,995	< 0,001
X_2	-2,001	1,007	-1,986	0,078
X_1X_2	0,0002	0,082	-2,117	0,061
X_1^2	0,028	0,004	7,491	< 0,001
X_2^2	0,021	0,013	1,600	0,144
Multiple R^2	R^2_{adj}	F		<i>p</i>
0,894	0,847	18,95		< 0,001

4 priedas. Vandenyje tirpios ir šarme tirpios skaidulinės medžiagos



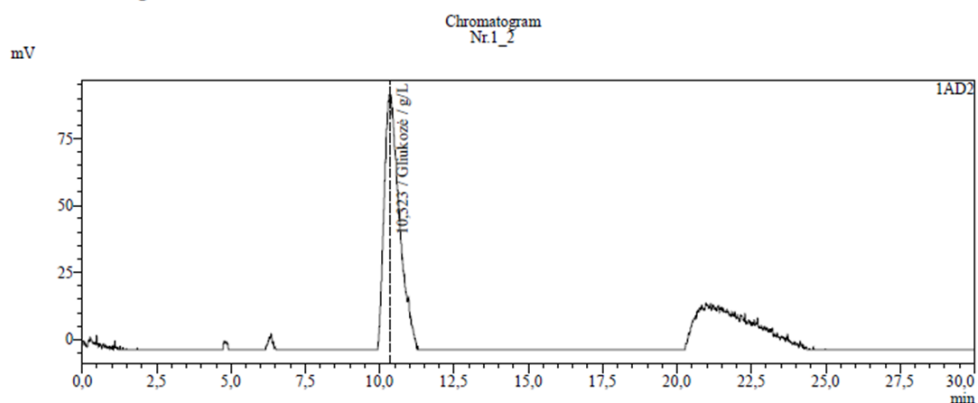
12 pav. Skaidulinių medžiagų ekstrakcija iš ryžių sėlenų. Šviesios spalvos induose – vandenyje tirpios skaidulinės medžiagos po 24 h laikymo su etanolio tirpalu, o tamsios spalvos tirpaluose – šarme tirpios (hemiceliuliozės).



13 pav. Vandenyje tirpios (baltos spalvos) ir šarme tirpios (rudos spalvos) skaidulinės medžiagos, išekstrahuotos iš ryžių sėlenų (ekstrakcijai naudota $>500 \mu\text{m}$ dalelių frakcija)

5 priedas. Monosacharidų chromatografinės analizės rezultatai TSK mėginiuose

<Chromatogram>

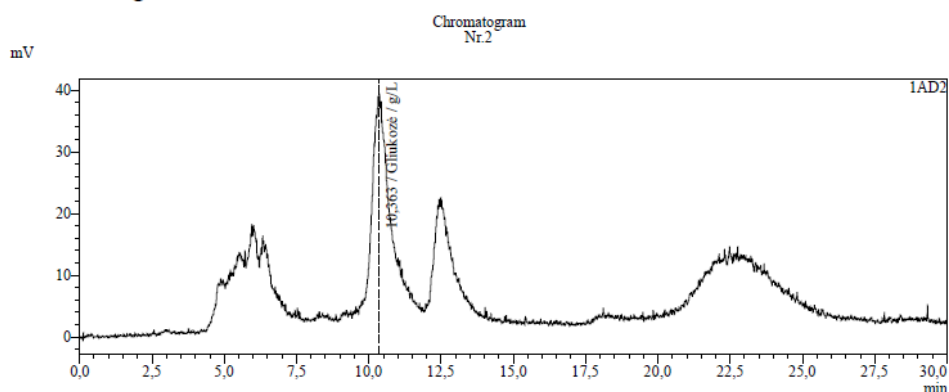


<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	10,323	3382513	95084	1,091	g/L	M	Gliukozė
Total		3382513	95084				

14 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė vandenyje tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos ekstrakcijos karštu vandeniu (EKV), mėginyje

<Chromatogram>

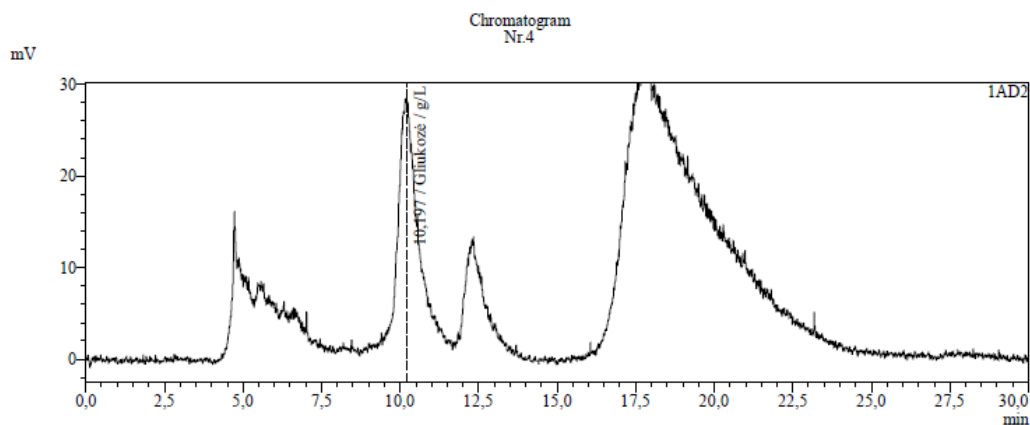


<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	10,363	1528546	35833	0,557	g/L	M	Gliukozė
Total		1528546	35833				

15 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė vandenyje tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos celiulaze (EC), mėginyje

<Chromatogram>



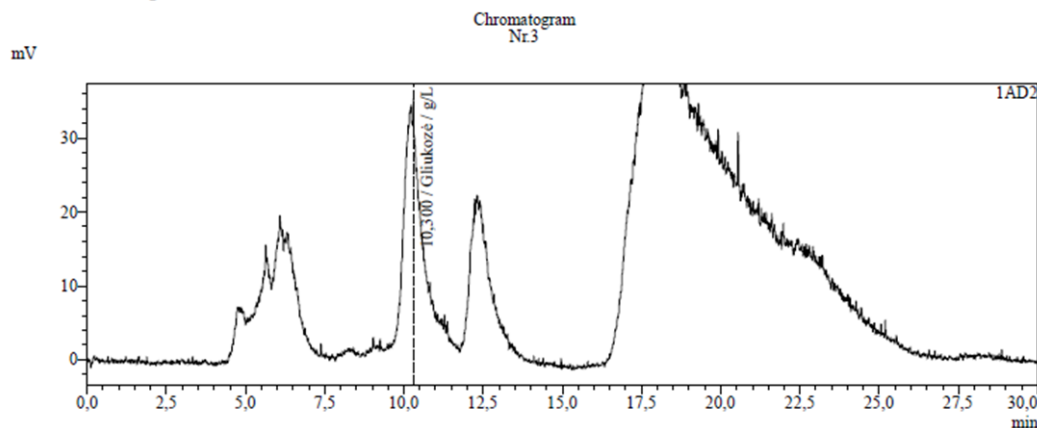
<Peak Table>

AD2

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	10,197	1128461	26848	0,441	g/L	M	Gliukozė
Total		1128461	26848				

16 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė vandenyje tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos ultragarsu (EUG), mėginyje

<Chromatogram>



<Peak Table>

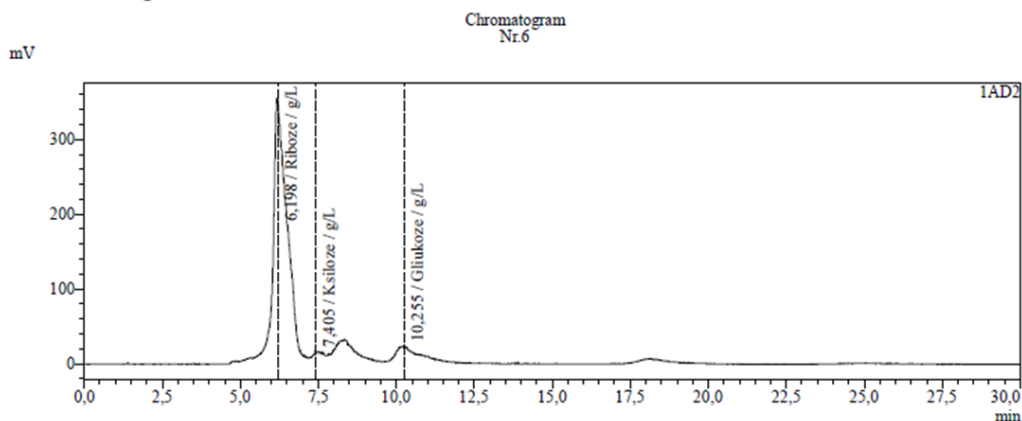
AD2

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	10,300	1330788	33328	0,500	g/L	M	Gliukozė
Total		1330788	33328				

17 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė vandenyje tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos ultragarsu ir celiulaze (EUG+C), mėginyje

6 priedas. Monosacharidų chromatografinės analizės rezultatai ŠSK mėginiuose

<Chromatogram>



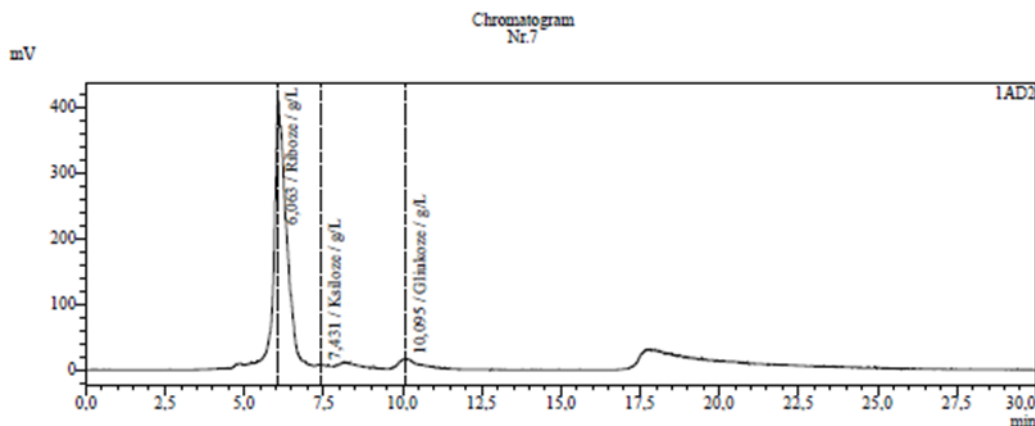
<Peak Table>

AD2

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	6,198	10315521	348664	2,539	g/L	M	Ribozė
2	7,405	72120	7569	0,137	g/L	M	Ksilozė
3	10,255	1093304	21894	0,386	g/L	M	Gliukozė
Total		11480946	378128				

18 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė šarmuose tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos celiulaze (EC), mėginyje

<Chromatogram>



<Peak Table>

AD2

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	6,063	10612724	405276	2,609	g/L	M	Ribozė
2	7,431	32147	2694	0,126	g/L	M	Ksilozė
3	10,095	634277	15045	0,269	g/L	M	Gliukozė
Total		11279148	423016				

19 pav. Monosacharidų kiekybinė ir kokybinė analizė šarmuose tirpių skaidulų, gautų po ekstrakcijos ultragarsu ir celiulaze (EUG+C), mėginyje