ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-1-2411
https://elibrary.ru/BXVIHP

Оригинальная статья
https://fptt.ru

# Сонохимическое микроструктурирование альгината натрия для повышения его эффективности в технологии хлебобулочных изделий

**А. В. Паймулина[1,*], И. Ю. Потороко[2], Н. В. Науменко[2], О. К. Мотовилов[1]**

[1] *Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологий Российской академии наук, Краснообск, Россия*

[2] *Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия*

*Поступила в редакцию: 14.04.2022*
*Принята после рецензирования: 01.06.2022*
*Принята к публикации: 04.07.2022*

**А. В. Паймулина: aaaminaaa@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4981-717X*
*И. Ю. Потороко: https://orcid.org/0000-0002-3059-8061*
*Н. В. Науменко: https://orcid.org/0000-0002-9520-3251*
*О. К. Мотовилов: https://orcid.org/0000-0003-2298-3549*

*© А. В. Паймулина, И. Ю. Потороко, Н. В. Науменко, О. К. Мотовилов, 2023*

**Аннотация.**
Использование в пищевом производстве биологически активных соединений, в том числе экстрагированных из водорослей, позволяет повышать функциональность продуктов питания. Комплексом доказанных биологически активных свойств обладает альгинат натрия. В пищевой промышленности он используется в качестве загустителя, стабилизатора, гелеобразователя и водоудерживающего агента. Биологическая активность альгината натрия и его влияние на технологические свойства пищевых систем зависят от молекулярной массы и однородности размера частиц данного полисахарида. Целью работы являлось исследование возможности применения метода сонохимического микроструктурирования альгината натрия для повышения его биологической активности и эффективности в составе хлебобулочных изделий.
Объектами исследования являлись альгинатные гели, дрожжевые суспензии на основе *Saccharomyces cerevisiae* и хлеб из пшеничной муки первого сорта. Для микроструктурирования альгината натрия применяли низкочастотную ультразвуковую обработку мощностью 240, 435 и 630 Вт/л при температуре 50 °С в течение 20, 25 и 30 мин. Проводились исследования свойств альгинатных гелей: морфология частиц в сопоставлении с распределением в дисперсной среде их гидродинамического диаметра, антиоксидантная активность, вязкость, биоактивность *in vitro* и биодоступность на *Paramecium caudatum* и *S. cerevisiae*. Исследовали качество хлебобулочных изделий по ГОСТ Р 58233-2018.
Сонохимическое микроструктурирование привело к деполимеризации крупных частиц альгината натрия на более короткие (5670 нм – 30,6 %, 502 нм – 53,4 %, 56,1 нм – 16 %). Отметили увеличение антиоксидантной активности в 7 раз и потенциальной биоактивности на 3,9 %. Использование микроструктурированного альгината натрия способствовало увеличению бродильной активности *S. cerevisiae* и приросту биомассы дрожжей на 8 %. Образцы хлеба с использованием микроструктурированного альгината натрия отличались повышенной пористостью (на 5,9 %) и функциональностью (увеличение антиоксидантной активности в 3,7 раз).
Предлагаемый подход сонохимического микроструктурирования позволяет снизить размер частиц альгината натрия, а также повысить его биологическую активность. Сонохимически микроструктурированный альгинат натрия обладает большим потенциалом в технологии пищевых систем, в том числе хлебобулочных изделий.

**Ключевые слова.** Бурые водоросли, микроструктурирование, ультразвук, антиоксидантная активность, биоактивность, биодоступность, дрожжи, хлебобулочные изделия

**Финансирование.** Работа была выполнена на базе Южно-Уральского государственного университета (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ)) в научно-исследовательских лабораториях кафедры пищевых и биотехнологий, НОЦ «Нанотехнологии» и Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук (СФНЦА РАН) в рамках соглашения № 16/1 от 16.11.2021, заключенного между ЮУрГУ (НИУ) и СФНЦА РАН. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках проекта 22-26-00079.

**Для цитирования:** Сонохимическое микроструктурирование альгината натрия для повышения его эффективности в технологии хлебобулочных изделий / А. В. Паймулина [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 1. С. 13–24. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-1-2411

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-1-2411
https://elibrary.ru/BXVIHP

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

# Sonochemical Microstructuring of Sodium Alginate to Increase its Effectiveness in Bakery

**Anastasia V. Paymulina[1,*], Irina Yu. Potoroko[2], Natalia V. Naumenko[2], Oleg K. Motovilov[1]**

[1] *Siberian Federal Scientific Centre of Agro-BioTechnologies of the Russian Academy of Sciences, Krasnoobsk, Russia*

[2] *South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, Russia*

*Received: 14.04.2022*
*Revised: 01.06.2022*
*Accepted: 04.07.2022*

**Anastasia V. Paymulina: aaaminaaa@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4981-717X*
*Irina Yu. Potoroko: https://orcid.org/0000-0002-3059-8061*
*Natalia V. Naumenko: https://orcid.org/0000-0002-9520-3251*
*Oleg K. Motovilov: https://orcid.org/0000-0003-2298-3549*

*© A.V. Paymulina, I.Yu. Potoroko, N.V. Naumenko, O.K. Motovilov, 2023*

**Abstract.**
Algae are a source of many biologically active compounds that can be used in food production to expand the range of functional products. For instance, sodium alginate possesses a complex of scientifically proven biologically active properties. In the food industry, it usually serves as a thickener, stabilizer, gelation agent, and water-retaining agent. The biological activity of this polysaccharide and its effect on the technological properties of food systems depend on the molecular weight and particle size uniformity. The present research objective was to study the method of sonochemical microstructuring of sodium alginate to increase its biological activity and efficiency as part of various bakery formulations.
The research featured alginate gels, yeast suspensions of *Saccharomyces cerevisiae*, and bakery products. The sonochemical microstructuring of sodium alginate involved a low-frequency ultrasonic treatment at 240, 435, and 630 W/L and 50°C for 20, 25, and 30 min. The effect of the treatment included the following indicators: particle morphology vs. distribution of the hydrodynamic particle diameter in a dispersed medium, antioxidant activity, dynamic viscosity, *in vitro* bioactivity, and bioavailability against *Paramecium caudatum* and *S. cerevisiae*. The quality assessment of bakery products followed State Standard 58233-2018.
The process of sonochemical microstructuring depolymerized large particles of sodium alginate into shorter ones: 5670 nm – 30.6%, 502 nm – 53.4%, 56.1 nm – 16%. It increased the antioxidant activity by 7 times and the potential *in vitro* bioactivity by 3.9%. The microstructured sodium alginate improved the fermentation activity of *S. cerevisiae* and reduced the yeast biomass by 8%. The resulting bakery products had a greater porosity by 5.9% and antioxidant activity by 3.7 times.
The sonochemical microstructuring reduced the particle size of sodium alginate, as well as increased its biological activity. The sonochemically microstructured sodium alginate demonstrated a great potential for baked foods.

**Keywords.** Brown algae, microstructuring, ultrasound, antioxidant activity, bioactivity, bioavailability, yeast, bakery products

**Funding.** The research was carried out on the premises of the South Ural State University (national research university) (SUSU (NRU)) in the laboratories of the Department of Food and Biotechnology, the Research and Academic Center of Nanotechnology, and the Siberian Federal Scientific Centre of Agro-BioTechnologies of the Russian Academy of Sciences (SFSCA RAS) under agreement No. 16/1 of November 16, 2021, between the SUSU (NRU) and the SFSCA RAS. The study was supported by the Russian Science Foundation (RSF) as part of project No. 22-26-00079.

**For citation:** Paymulina AV, Potoroko IYu, Naumenko NV, Motovilov OK. Sonochemical Microstructuring of Sodium Alginate to Increase its Effectiveness in Bakery. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(1):13–24. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-1-2411

## Введение

Увеличение продолжительности активной жизни человека является глобальной задачей для общества. Создание инструмента для профилактики нарушений здоровья за счет функциональных компонентов в пищевой матрице определяет актуальность данной работы. Согласно Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 г., утвержденной Правительством РФ от 29 июня 2016 г. № 1364-р, одним из приоритетных

направлений является развитие научных исследований в области создания пищевой продукции нового поколения. В связи с этим социально значимые продукты, например, хлебобулочные изделия, могут выступать в качестве модельной пищевой системы для обогащения биологически активными веществами направленного действия.

Разработка пищевой продукции, обогащенной функциональными пищевыми ингредиентами, может быть сопряжена с рядом проблем. Часто созданные многокомпонентные пищевые продукты не обладают заявленными функциональными свойствами. Это связано с низкой биосовместимостью обогащающего ингредиента как с основными нутриентами матрицы пищевой системы, так и с организмом человека. В связи с этим возникает необходимость определения технологических процессов и операций, направленных на повышение биологической доступности функциональных пищевых ингредиентов в составе пищевой матрицы продукта.

Одними из наиболее перспективных пищевых ингредиентов являются биологически активные вещества морских и океанических бурых водорослей. Альгиновая кислота и ее соли являются основными структурными полисахаридами бурых морских и океанических водорослей, составляющих до 40 % от их сухого веса [1]. Альгинаты представляют собой полианионный сополимер из 1–4 связанных остатков D-маннуроновой (M) и l-гулуроновой (G) кислот. Остатки M и G могут объединяться с образованием блоков MM, GG и MG, которые влияют на функционально-технологические и биоактивные свойства альгинатов. Наиболее часто используемым в пищевой промышленности является альгинат натрия (E401), который выступает в качестве загустителя, стабилизатора, гелеобразователя и водоудерживающего агента. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США FDA признало альгинаты веществами, классифицированными как GRAS (общепризнанные как безопасные), а Европейское управление по безопасности пищевых продуктов EFSA разрешило использование альгината и родственных ему солей в определенных дозах [2, 3].

В многочисленных исследованиях отечественных и зарубежных ученых показано, что альгинат натрия обладает целым комплексом доказанных биологически активных свойств, включая антиоксидантные, иммуномодулирующие, антимикробные, антитоксические и антирадиационные [4–6]. Величина биологической активности зависит от природы мономерных звеньев, соотношения маннуровой и гулуроновой кислот и структуры основной цепи полисахарида (длина, степень разветвления), а также от молекулярной массы и размера молекул полисахарида. Альгинаты натрия с высокой молекулярной массой и неравномерным распределением размера частиц в системе проявляют более низкую биологическую активность по сравнению с низкомолекулярными фракциями однородного размера.

Альгинат натрия может рассматриваться для возможного применения в качестве стабилизатора устойчивых в хранении и стабильных физически и химически эмульсий Пикеринга. Эмульсионные гели Пикеринга используются в качестве заменителей жира в продуктах с его пониженным содержанием, а также для создания новых текстурных свойств. Разнородность частиц по размеру может являться ограничительным фактором для оказания эффекта стабильности. Для этих целей могут применяться только однородные частицы с диаметром до 1 мкм [7, 8].

В связи с этим актуальным направлением современных исследований является поиск способа снижения размера частиц альгината натрия с целью повышения его биологической активности и эффективности в технологии пищевых производств.

Одним из возможных путей решения поставленной задачи по увеличению биологической активности альгината натрия может стать снижение размера частиц методом сонохимического микроструктурирования, которое заключается в обработке низкочастотным ультразвуковым воздействием [9–13]. В качестве действующего начала ультразвукового воздействия выступает акустическая кавитация. Ее эффекты сопряжены с образованием мельчайших газовых пузырьков, которые после нарастания схлопываются с высвобождением энергии. В результате этого происходят трансформация структуры среды и соответствующие изменения ее физико-химических свойств [14–16].

Целью работы являлось исследование возможности применения метода сонохимического микроструктурирования альгината натрия для повышения его биологической активности и эффективности в составе пищевой матрицы хлебобулочных изделий.

**Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования применялись:

1) 1 %-ные альгинатные гели:

– Alg-Na – контрольный образец, полученный путем растворения альгината натрия пищевого бурых водорослей *Laminaria digitata* и *Laminaria saccharina* (ТУ 15-544-83, TOPSPICE, Россия) в дистиллированной воде с температурой 50 °C;

– Alg-Na* – альгинат натрия, модифицированный методом сонохимического микроструктурирования.

Модифицированные формы альгината натрия (Alg-Na*) получали путем обработки нативной формы (Alg-Na) низкочастотным ультразвуковым воздействием в дистиллированной воде на ультразвуковом аппарате ВОЛНА УЗТА-0,63/22-ОМ при

частоте колебаний 22 ± 1,65 кГц и интенсивности излучения не менее 10 Вт/см$^2$ (ООО «Центр ультразвуковых технологий», Россия). Для определения рациональных режимов сонохимического микроструктурирования на основании рекогносцировочных исследований были определены вариации параметров низкочастотного ультразвукового воздействия при контроле температурного режима на уровне 50 °С (с использованием охлаждающей рубашки):

– мощность низкочастотного ультразвукового воздействия – 240, 435 и 630 Вт/л;
– длительность экспозиции – 20, 25 и 30 мин.

2) дрожжевые суспензии на основе дрожжей хлебопекарных прессованных вида *Saccharomyces cerevisiae* (ГОСТ Р 54731-2011, ООО «САФ-НЕВА», г. Воронеж) и биостимуляторов: нативного и микроструктурированного альгината натрия.

Регидратацию дрожжей *S. cerevisiae* проводили в течение 10 мин при разведении дрожжевой культуры в дистиллированной воде (гидромодуль 1:10) температурой 30–40 °С. Регидратированную дрожжевую культуру инкубировали на питательной среде или в растворах биостимуляторов Alg-Na и Alg-Na* в соотношении 1:10 при температуре 30 °С в течение 15 мин:

– образец № 1 (контроль) – в питательной среде YP, состоящей из 16 % раствора пептона и 16 % раствора дрожжевого экстракта;
– образец № 2 – в 1 %-м растворе нативного альгината натрия Alg-Na;
– образец № 3 – в 1 %-м растворе сонохимически микроструктурированного альгината натрия Alg-Na*.

3) лабораторные образцы хлебобулочных изделий:

– образец № 1 (контроль) – хлеб из пшеничной муки первого сорта, произведенный по традиционной рецептуре и технологии безопарным способом;
– образец № 2 – хлеб из пшеничной муки первого сорта, обогащенный нативной формой Alg-Na и произведенный безопарным способом;
– образец № 3 – хлеб из пшеничной муки первого сорта, обогащенный сонохимически микроструктурированной формой Alg-Na* и произведенный безопарным способом.

Органолептические показатели альгината натрия определяли согласно требованиям ТУ 15-544-83.

Изображения микроструктуры частиц нативного и модифицированного альгината натрия были получены с применением метода сканирующей электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп высокого разрешения Jeol JSM-7001F, Япония). Предварительно образцы в виде 1 %-ных водных растворов высушивали методом сублимационной сушки в лиофильной сушилке ИНЕЙ-4. Затем высушенные порошки закрепляли на планшете на двустороннем проводящем скотче (углеродном), проводили напыление на образцы золота в течение 30 с на вакуумной напылительной установке (Jeol JEC 3000FC, Япония) и микроскопировали.

Распределение в дисперсной среде гидродинамического диаметра частиц альгината натрия исследовали методом динамического рассеяния света на лазерных анализаторах размера частиц серии Nanotrac 253 Ultra (Microtrac Inc., США). Измерения проводили в 1 %-ных водных растворах альгината натрия Alg-Na и Alg-Na*.

Исследование вязкости альгинатных гелей проводилось посредством определения камертонной вязкости (измерение произведения динамической вязкости на плотность образца) на вискозиметре серии SV-10 (A&D, Япония).

Общую антиоксидантную активность нативного и модифицированного альгината натрия и образцов хлебобулочных изделий оценивали путем определения поглощающей способности свободного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила спектрофотометрически при 515 нм с использованием метанольного раствора DPPH (по модификации X. Sui и др.) [17].

Оценку безопасности и токсичности нативного и модифицированного альгината натрия проводили по методу оценки токсичности продовольственного сырья на тест-организмах *Paramecium caudatum* (утв. РАСХН и ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии, 2009 г.) с применением автоматизированного приборно-вычислительного комплекса БиоЛат («Европолитест», Россия).

Потенциальную биоактивность нативного и модифицированного альгината натрия исследовали *in vitro* с использованием модели процесса переваривания (по методике M. J. Rodríguez-Roque и др.) [18]. Эксперимент проходил в две фазы. Первой фазой выступала модель процесса переваривания в желудке, которую готовили путем разведения фермента свиного сывороточного пепсина и соляной кислоты в дистиллированной воде до pH 2,5. Затем исследуемый образец альгината натрия термостатировали в этой смеси в течение 2 ч при 37 °С. Вторую фазу (модель процесса переваривания в тонком кишечнике) готовили путем разведения смеси ферментов панкреатина и липазы в дистиллированной воде до pH 6,5–7,0. Полученную после первой фазы смесь выдерживали во второй фазе в течение 2 ч при 37 °С. Затем смесь подвергали центрифугированию в течение 10 мин при факторе разделения 6584g (частота обращения ротора 8000 об/мин) для осаждения нерастворившихся частиц (центрифуга ОПН-8, Россия) и фильтровали через мембранный ацетат-целлюлозный фильтр (размер пор 0,45 мкм). В полученном фильтрате измеряли общую антиоксидантную активность спектрофотометрически с

использованием метанольного раствора DPPH [17]. Индекс биоактивности (ИБА, %) рассчитывали по формуле (1):

$$ИБА = \frac{АОА_{конц}}{АОА_{исх}} \times 100 \quad (1)$$

где $АОА_{конц}$ – общая антиоксидантная активность нативного Alg-Na и модифицированного Alg-Na* по окончании процесса переваривания *in vitro*; $АОА_{исх}$ – общая антиоксидантная активность нативного Alg-Na и модифицированного Alg-Na* до процесса переваривания *in vitro*.

Бродильную активность дрожжевых суспензий устанавливали путем определения интенсивности выделения двуокиси углерода манометрическим способом с помощью аппарата Варбурга. Прирост биомассы дрожжей определяли гравиметрическим методом в аэробных условиях.

Оценку органолептических и физико-химических показателей образцов хлебобулочных изделий осуществляли стандартными методами согласно ГОСТ Р 58233-2018.

Все измерения в ходе экспериментов проводили в трехкратной параллельной повторности. Статистическая обработка результатов осуществлялась при вероятности 0,95.

**Результаты и их обсуждение**

На первом этапе исследования было изучено влияние сонохимического микроструктурирования на структурные характеристики, биоактивность и биодоступность альгината натрия.

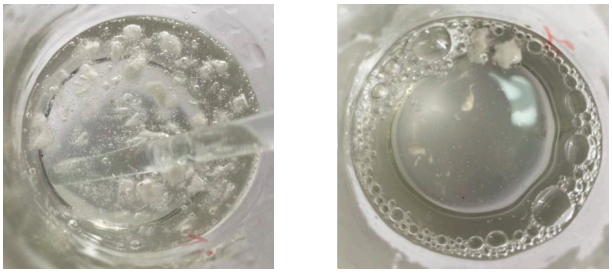
Образец альгината натрия представлял собой однородный мелкодисперсный порошок белого цвета со слабовыраженным вкусом и запахом водорослей (рис. 1).

Для сонохимического микроструктурирования макромолекул полисахаридов было применено низкочастотное ультразвуковое воздействие. Механизм сонохимического микроструктурирования обусловсловлен формированием кавитационных пузырьков, возникающих в водной системе растворов, при схлопывании которых может возникать интенсивный локальный нагрев (до 1500 °C) и высокое давление (около 1000 атмосфер). В результате коллапса таких пузырьков высвобождается энергия, достаточная для разрыва химических связей в любых полимерных материалах. При этом происходят изменения микроструктуры и морфологии частиц, а также снижение молекулярной массы и размера молекулы полисахарида за счет разрыва полимерных цепей [19, 20].

При визуальной оценке 1 %-ных водных растворов альгината натрия было выявлено, что Alg-Na очень медленно растворялся в воде (около 2 ч до полного растворения), образуя

Рисунок 1. Внешний вид порошка альгината натрия (ТУ 15-544-83, TOPSPICE, Россия)

Figure 1. Sodium alginate powder, Technical Specifications 15-544-83 (TOPSPICE, Russia)



a b

Рисунок 2. Внешний вид растворов альгинатов натрия по истечении 20 мин выдержки: a – Alg-Na; b – Alg-Na*

Figure 2. Sodium alginate solutions after 20 min exposure: a – Alg-Na; b – Alg-Na*

вязкий и устойчивый в хранении прозрачный гель. После обработки ультразвуком система водного раствора Alg-Na* однородна и представляет собой гели разной вязкости (рис. 2). Процесс растворения интенсифицировался и составил 20 мин.

После сонохимического микроструктурирования в режиме невысокой мощности и непродолдолжительного времени экспозиции значение показателя вязкости сначала увеличивалось (до 16 % при обработке низкочастотным ультразвуковым воздействием мощностью 435 Вт/л в течение 20 мин). Это связано с разрывом водородных связей в молекуле полисахарида, образованием свободных функциональных групп и их взаимодействием с гидроксильными группами воды, подвергшейся процессам кавитации. При увеличении мощности низкочастотного ультразвукового воздействия и длительности экспозиции происходило резкое снижение показателя вязкости (на 87 % при обработке мощностью 630 Вт/л в течение 20 мин), сопровождающееся разжижением растворов. Эти изменения могут свидетельствовать о деструкции исходной формы альгината натрия, перегруппировке функциональных групп и изменении макромолекулярных свойств (рис. 3).

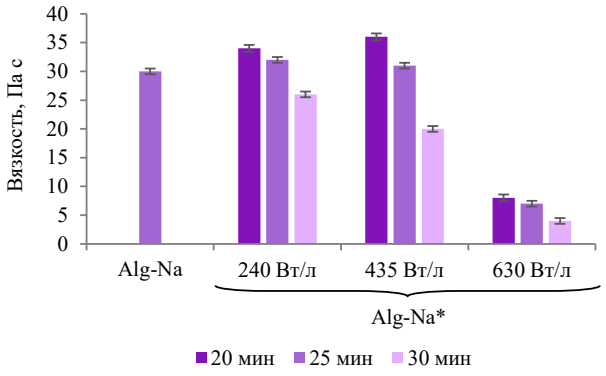



Рисунок 3. Вязкость растворов альгината натрия до и после сонохимического микроструктурирования ($P$ = 0,95)

Figure 3. Viscosity of sodium alginate solutions before and after sonochemical microstructuring, $P$ = 0.95

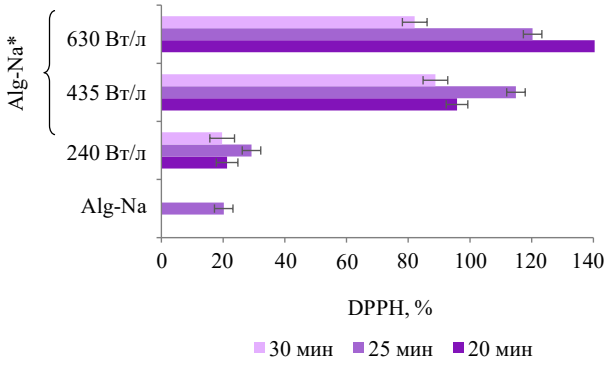



Рисунок 4. Усредненная оценка влияния разных режимов сонохимического микроструктурирования на общую антиоксидантную активность альгината натрия ($P$ = 0,95)

Figure 4. Effect of different modes of sonochemical microstructuring on the total antioxidant activity of sodium alginate, $P$ = 0.95: averaged assessment

Структурные характеристики биополимеров тесно связаны с проявлением их биологической активности [21]. Гели, полученные из альгинатов с более низким молекулярным весом, обладали более высокой антиоксидантной активностью. Результаты исследования влияния сонохимического микроструктурирования на общую антиоксидантную активность альгината натрия представлены на рисунке 4.

Анализ результатов определения общей антиоксидантной активности альгината натрия после сонохимического микроструктурирования показал, что с увеличением мощности низкочастотного ультразвукового воздействия происходит наращивание данного показателя: в 7 раз при обработке мощностью 630 Вт/л в течение 20 мин. С увеличением продолжительности времени обработки растворов альгината натрия низкочастотным ультразвуковым воздействием значение общей антиоксидантной активности уменьшается. Обработка ультразвуком мощностью менее 240 и более 630 Вт/л не представлялась возможной из-за технических возможностей прибора. Однако, варьируя время экспозиции, при воздействии минимальной мощности ультразвука (240 Вт/л) менее 20 мин изменений в значении антиоксидантной активности отмечено не было. При низкочастотном ультразвуковом воздействии на растворы альгината натрия максимально возможной мощностью 630 Вт/л продолжительностью более 30 мин наращивание значения общей антиоксидантной активности прекращается.

Увеличение общей антиоксидантной активности сонохимически микроструктурированного альгината натрия (Alg-Na*) может быть связано с более высокой степенью растворимости и уменьшением размера частиц полисахарида. При этом увеличивается удельная поверхность, что обеспечивает достаточное количество активных центров для реакции со свободными радикалами и подавления окислительных реакций. Снижение общей антиоксидантной активности при увеличении времени экспозиции воздействия ультразвуком может быть обусловлено перегруппировкой и изменением соотношения гиалуроновой и маннуроновой кислот. Полученные результаты согласуются с литературными данными исследований антиоксидантной активности низкомолекулярных полисахаридов [22].

На основании полученных результатов была разработана математическая модель процесса сонохимического микроструктурирования альгината натрия. На основе двухфакторного анализа ($X_1$ – мощность низкочастотного ультразвукового воздействия, Вт/л; $X_2$ – длительность экспозиции, мин) и в результате решения задачи оптимизации и статистической обработки данных эксперимента получена поверхность отклика и уравнение регрессии, описывающие влияние разных режимов сонохимического микроструктурирования на общую антиоксидантную активность растворов альгината натрия – $Y_1$ (рис. 5). Оценивая адекватность полученной математической модели исследуемого процесса, которая позволяет найти оптимальные параметры сонохимического микроструктурирования альгината натрия, использовали критерий Фишера.

Учитывая физический смысл величин и технические характеристики используемого ультразвукового аппарата, для снижения размера частиц альгината натрия методом сонохимического микроструктурирования были определены

$$Y_1 = -7,749\times10^{-4}\times X_1^2 - 0,477\times X_2^2 - 0,017\times X_1\times X_2 + $$
$$+1,337\times X_1 + 28,647\times X_2 - 561,89$$

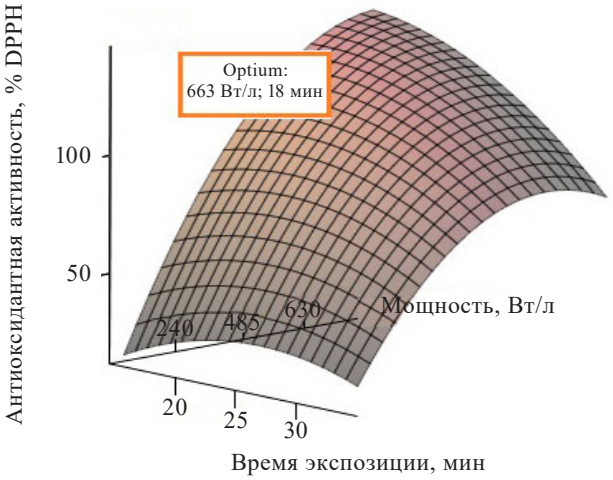



Рисунок 5. Результаты моделирования процесса сонохимического микроструктурирования альгината натрия

Figure 5. Sonochemical microstructuring of sodium alginate: simulation results

рациональные параметры низкочастотного ультразвукового воздействия: мощность – 630 Вт/л, длительность экспозиции – 18 мин, контроль температурного режима – на уровне 50 °С. Данный режим использовался в последующих исследованиях для сонохимического микроструктурирования альгината натрия

Проведено изучение влияния сонохимического микроструктурирования на морфологию и размер частиц альгината натрия с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода динамического рассеяния света соответственно. Полученные снимки микроструктуры частиц в сопоставлении с результатами оценки распределения в дисперсной среде гидродинамического диаметра частиц альгината натрия (рис. 6) до и после ультразвукового воздействия позволяют описать изменения, происходящие в процессе сонохимического микроструктурирования альгината натрия.

Анализ изображений сканирующей электронной микроскопии образцов альгината натрия показал, что после ультразвуковой обработки отмечено наличие структурных изменений. Альгинат натрия в нативной форме представляет собой частицы нитевидной иррациональной формы с гладкой структурой

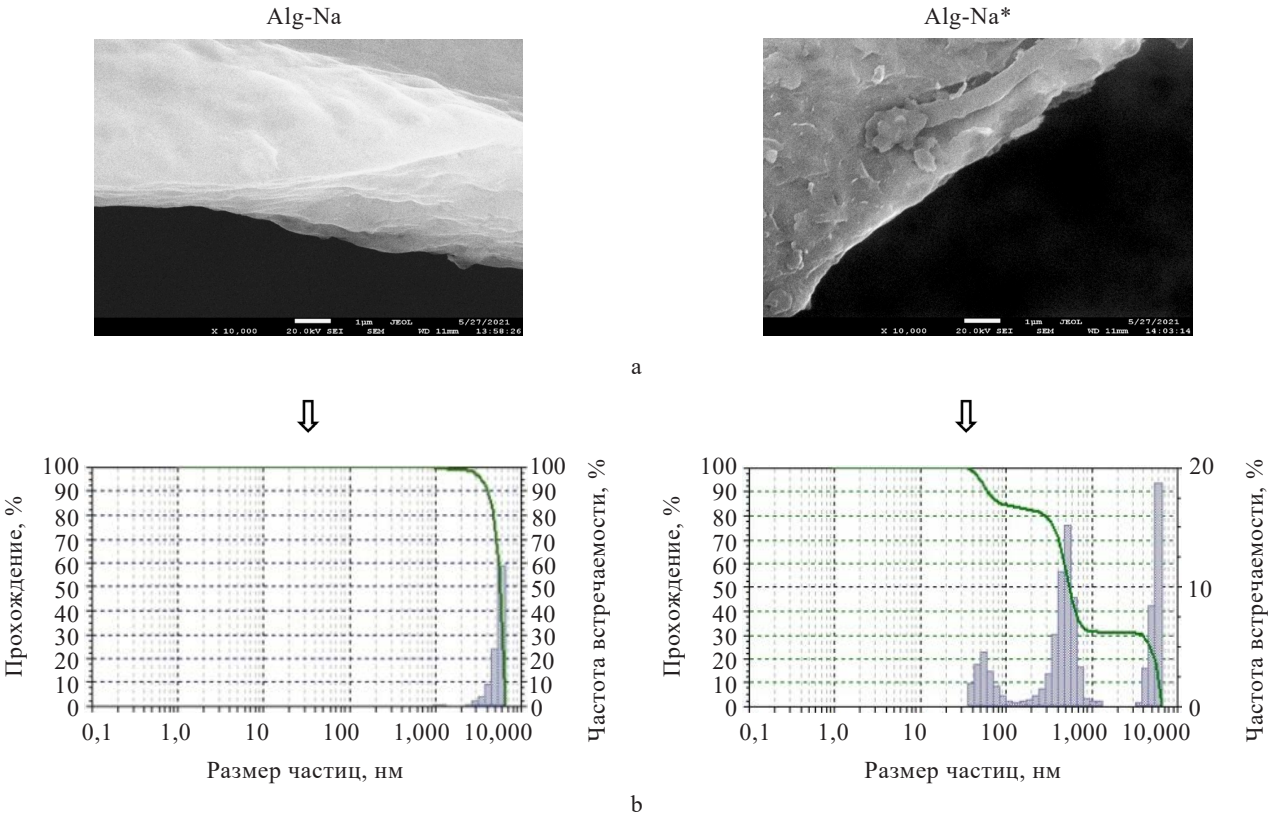



Рисунок 6. Сопоставление результатов исследования микроструктуры частиц альгината натрия (a) и их распределения в дисперсной среде гидродинамического диаметра (b)

Figure 6. Microstructure of sodium alginate particles (a) vs. their hydrodynamic diameter distribution in a dispersed medium (b)

поверхности (размером преимущественно 5650 нм). После сонохимического микроструктурирования наблюдается деполимеризация крупных конгломератов на более короткие элементы (размером 5670 нм – 30,6 %, 502 нм – 53,4 %, 56,1 нм – 16 %). На поверхности частиц отмечено наличие ячеистости и надрывов.

Для прогнозирования потенциальной полезности микроструктурированной формы альгината натрия была исследована *in vitro* потенциальная биоактивность с использованием модели процесса переваривания. Результаты определения индекса биоактивности представлены на рисунке 7.

Провели биотестирование микроструктурированной и нативной форм альгината натрия на тест-организмах *Paramecium caudatum*. Исследование проводили путем подсчета количества простейших в исследуемых растворах нативного и сонохимически микроструктурированного альгината натрия сразу после разведения и через 2 ч. Выживаемость *P. caudatum* зависит от многих факторов, в том числе от количества питательных веществ в экстрактах исследуемых объектов.

На рисунке 7 представлены данные прироста тест-организмов *P. caudatum* в исследуемых растворах альгината натрия до и после сонохимического микроструктурирования.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что после процесса переваривания *in vitro* происходит снижение общей антиоксидантной активности в обоих образцах альгината натрия в среднем на 60 % в связи с происходящими в системе физико-химическими превращениями, в том числе блокировкой активных гидроксильных групп и образованием малоактивных радикалов.

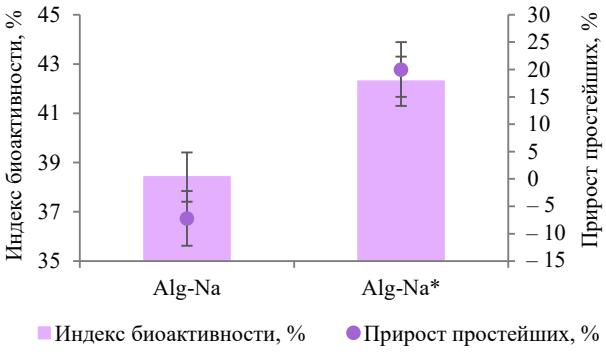



Рисунок 7. Индекс биоактивности и прирост *Paramecium caudatum* в питательной среде с использованием нативного и микроструктурированного альгината натрия ($P$ = 0,95)

Figure 7. Bioactivity index and *Paramecium caudatum* growth in a nutrient medium using native and microstructured sodium alginate, $P$ = 0.95

Потенциальная биоактивность сонохимически микроструктурированной формы альгината натрия на 3,9 % превышала контрольный образец.

Процесс сонохимического микроструктурирования альгината натрия не оказывает токсичного действия на простеших вида *P. caudatum*. При этом происходит количественный прирост инфузорий на 27,2 % по сравнению с контрольным образцом. Данные наблюдения могут косвенно свидетельствовать об увеличении биодоступности и усвояемости микроструктурированной формы альгината натрия клеточными структурами.

На хлебопекарных предприятиях в качестве заквасочной культуры широко применяются в нативном и сублимированном виде дрожжи хлебопекарные вида *Saccharomyces cerevisiae*. Получение порошков микроорганизмов сопряжено с рисками утраты их активности при восстановлении в результате обезвоживания. Одним из эффективных способов повышения биоактивности *S. cerevisiae* является обогащение питательной среды веществами, доступными для проникновения в клетки. Применение полисахаридов бурых водорослей в качестве биостимуляторов микроорганизмов может являться одним из способов восстановления и улучшения активации заквасочных микроорганизмов. В связи с этим было изучено влияние альгината натрия в нативной и сонохимически микроструктурированной формах на активность дрожжей хлебопекарных вида *S. cerevisiae* (рис. 8).

На основании полученных данных о бродильной активности хлебопекарных дрожжей *S. cerevisiae* установлено, что в присутствии биостимуляторов – нативной и сонохимически микроструктурированной форм альгината натрия – происходит интенсификация процесса накопления двуокиси углерода в результате обогащения среды дополнительными питательными веществами углеводной природы (в частности моносахаридом альгината натрия – маннозой) и активного спиртового брожения. Бродильная активность в образцах с нативным и сонохимически микроструктурированным альгинатом натрия одинаковая и составляет 4 %.

Определение прироста биомассы дрожжей показало корреляцию с бродильной активностью. Включение в состав питательной среды альгината натрия оказывает влияние на прирост биомассы дрожжей (увеличение на 8 % для нативной формы, на 10 % для микроструктурированной). Таким образом, использование низкочастотного ультразвукового воздействия для сонохимического микроструктурирования альгината натрия целесообразно и позволит обеспечить клеточную доступность для *S. cerevisiae*.

Для подтверждения эффективности сонохимического микроструктурирования альгината натрия в составе пищевой матрицы было проведено

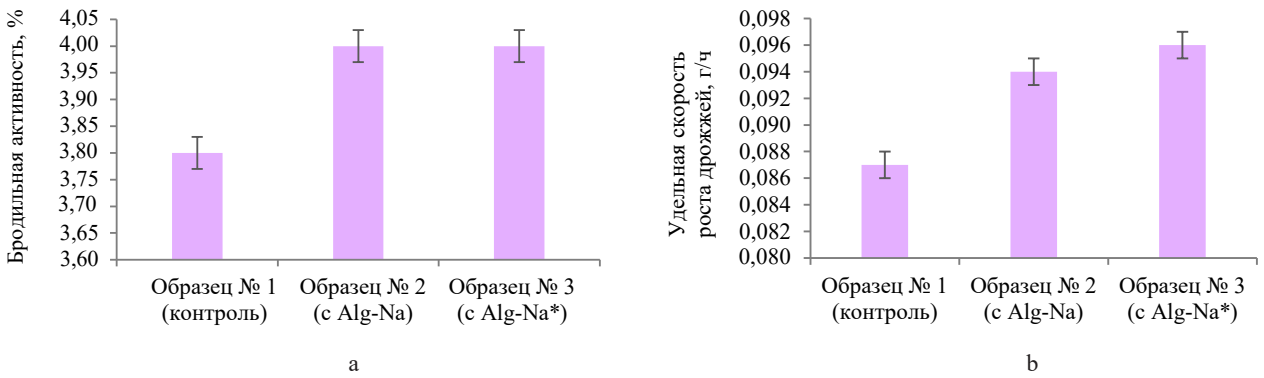



Рисунок 8. Биотехнологические свойства *Saccharomyces cerevisiae* при их регидратации в питательных средах разного состава: a – бродильная активность; b – прирост биомассы

Figure 8. Biotechnological properties of *Saccharomyces cerevisiae* during rehydration in different nutrient media: a – fermentative activity; b – biomass growth

Таблица 1. Рецептуры хлеба из пшеничной муки первого сорта

Table 1. Bread formulations with first-grade wheat flour

| Наименование образцов | Расход сырья, г | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Мука пшеничная 1-го сорта | Дрожжи хлебопекарные прессованные | Соль пищевая | Альгинат натрия нативный (Alg-Na) | Альгинат натрия микроструктурированный (Alg-Na*) |
| Образец № 1 (контроль) | 1000 | 13 | 15 | – | – |
| Образец № 2 (с внесением Alg-Na) | 1000 | 13 | 15 | 10 | – |
| Образец № 3 (с внесением Alg-Na*) | 1000 | 13 | 15 | – | 10 |

исследование влияния данного функционального пищевого ингредиента на качество хлебобулочных изделий. Хлеб был выбран в качестве наиболее приемлемой модельной пищевой системы для обогащения, т. к. является продуктом массового спроса.

Альгинат натрия используется в хлебопечении в качестве загустителя, его дозировка обычно составляет от 0,3 до 2 %. На основании рекогносцировочных исследований была определена дозировка внесения микроструктурированного альгината натрия, которая составила 1 % от массы муки. Альгинат натрия вносился в виде водного раствора в нативной или микроструктурированной форме на этапе замешивания теста (влажность теста 36,8 ± 1,0 %). Хлеб готовили безопарным способом согласно классической технологии. Рецептуры хлеба из пшеничной муки первого сорта представлены в таблице 1.

Оценку органолептических и физико-химических показателей образцов хлеба проводили по истечении 3 ч после выпечки. Органолептические показатели исследуемых образцов представлены в таблице 2.

При оценке органолептических показателей качества хлеба из пшеничной муки первого сорта было определено, что все исследуемые образцы соответствовали требованиям ГОСТ Р 58233-2018. Внесение альгината натрия в нативной и микроструктурированной формах практически не влияет на изменение внешнего вида, вкуса и запаха, при этом улучшается состояние мякиша. Это подтверждается данными физико-химической оценки качества при определении показателя пористости (табл. 3).

Внесение альгината натрия в нативной и микроструктурированной формах практически не влияет на влажность и кислотность мякиша хлеба, но оказывает влияние на пористость. Образец № 3 (с внесением Alg-Na*) отличался повышенным значением пористости (на 5,9 % в сравнении с контролем), что связано с интенсификацией процесса брожения и активным накоплением диоксида углерода, формирующего поры в матрице хлебобулочного изделия.

Антиоксиданты, содержащиеся в полисахаридах бурых водорослей, имеют водорастворимый характер и являются не термостабильными, поэтому важно было проследить сохранение антиоксидантной активности при встраивании микроструктурированной формы альгината натрия в пищевую матрицу хлеба.

Таблица 2. Органолептические показатели качества образцов хлеба из пшеничной муки первого сорта

Table 2. Sensory evaluation of bread samples with first-grade wheat flour

| Наименование образцов | Наименование показателя | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Внешний вид | Состояние мякиша | Вкус | Запах |
| Образец № 1 (контроль) | Формовой хлеб с несколько выпуклой верхней коркой. Поверхность корки шероховатая, без трещин. Имеются небольшие подрывы шириной менее 1 см. Цвет корки – коричневый, окраска равномерная | Пропеченный, не влажный на ощупь, средней эластичности, с крупной неравномерной толстостенной пористостью, белого цвета с сероватым оттенком, при разжевывании комкуется | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, без посторонних привкусов | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, приятный, выраженный, без посторонних запахов |
| Образец № 2 (с внесением Alg-Na) | Формовой хлеб с несколько выпуклой верхней коркой, повышенного объема. Поверхность корки шероховатая, без трещин и надрывов. Цвет корки – коричневый, окраска равномерная | Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, со средней равномерной тонкостенной пористостью, белого цвета с сероватым оттенком | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, без посторонних привкусов, в том числе водорослевого | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, приятный, выраженный, без посторонних запахов, в том числе водорослевого |
| Образец № 3 (с внесением Alg-Na*) | Формовой хлеб с выпуклой верхней коркой, повышенного объема. Поверхность корки шероховатая, без трещин и надрывов. Цвет корки – коричневый, окраска равномерная | Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, с хорошо развитой равномерной тонкостенной пористостью, белого цвета с сероватым оттенком | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, без посторонних привкусов, в том числе водорослевого | Свойственный хлебу из пшеничной муки первого сорта, приятный, выраженный, без посторонних запахов, в том числе водорослевого |

Таблица 3. Физико-химические показатели качества контрольного и опытных образцов хлеба

Table 3. Physical and chemical properties: experimental bread samples vs. control

| Наименование образцов | Наименование показателя | | |
|---|---|---|---|
| | Влажность мякиша, % | Кислотность мякиша, град. | Пористость мякиша, % |
| Образец № 1 (контроль) | 39,9 ± 0,2 | 2,4 ± 0,2 | 75,9 ± 0,1 |
| Образец № 2 (с внесением Alg-Na) | 40,5 ± 0,1 | 2,5 ± 0,1 | 79,4 ± 0,5 |
| Образец № 3 (с внесением Alg-Na*) | 40,4 ± 0,2 | 2,5 ± 0,1 | 81,8 ± 0,3 |

Результаты определения общей антиоксидантной активности и ее потери после выпечки хлеба представлены на рисунке 9.

Несмотря на общую тенденцию снижения антиоксидантной активности после выпечки более чем на 50 % в результате температурного фактора, использование в технологии хлеба микроструктурированного альгината натрия привело к повышению общей антиоксидантной активности (в 3,7 раз по сравнению с контрольным образцом хлеба).

**Выводы**

Результаты проведенного исследования послужили доказательной базой при оценке применимости сонохимического микроструктурирования альгината натрия с целью повышения его эффективности в технологии хлебобулочных изделий. Данный подход обеспечивает деполимеризацию крупных конгломератов частиц альгината натрия на более короткие элементы размером 5670 нм – 30,6 %, 502 нм – 53,4 %, 56,1 нм – 16 %; увеличение

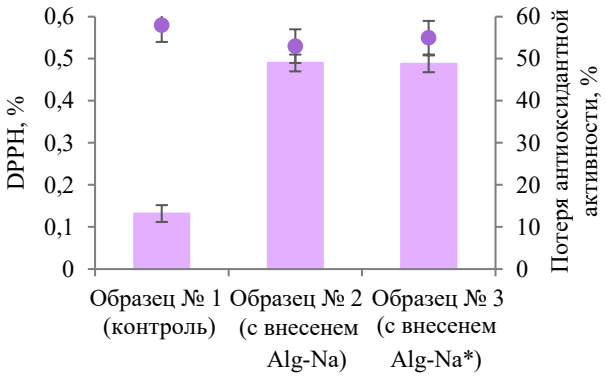



Рисунок 9. Общая антиоксидантная активность и ее потери после выпечки контрольного и опытных образцов хлеба

Figure 9. Total antioxidant activity and its loss after baking: experimental bread samples vs. control

антиоксидантной активности в 7 раз; увеличение потенциальной биоактивности *in vitro* на 3,9 %. Использование микроструктурированного альгината натрия в качестве биостимулятора для дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae* приводит к увеличению бродильной активности и приросту биомассы дрожжей на 8 %. Использование сонохимически микроструктурированного альгината натрия в технологии хлебобулочных изделий оказывает положительное влияние на их качество (отмечено увеличение показателя «пористость» на 5,9 %) и функциональные свойства (увеличение антиоксидантной активности в 3,7 раз).

Предлагаемый в работе подход сонохимического микроструктурирования позволяет снизить размер частиц альгината натрия, а также повысить его биологическую активность и эффективность в технологии пищевых производств. Проведенное исследование послужило основой для будущих, которые будут направлены на разработку нового класса составных пищевых матриц на основе устойчивых эмульсий Пикеринга, стабилизированных сонохимически микроструктурированными частицами полисахаридов (альгинат натрия, фукоидан, микрокристаллическая целлюлоза).

**Критерии авторства**

И. Ю. Потороко руководила работой. Все авторы принимали участие в исследованиях и обработке данных, написании текстов.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Contribution**

I.Yu. Potoroko supervised the research. All the authors participated in the research, data processing, and manuscript writing.

**Conflict of interest**

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

**References/Список литературы**

1. Usov AI, Smirnova GP, Klochkova NG. Polysaccharides of algae: 55. Polysaccharide composition of several brown algae from Kamchatka. Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2001;27(6):444–448. (In Russ.). [Усов А. И., Смирнова Г. П., Клочкова Н. Г. Полисахариды водорослей. 55. Полисахаридный состав некоторых бурых водорослей Камчатки // Биоорганическая химия. 2001. Т. 27. № 6. С. 444–448.].

2. Houghtona D, Wilcoxa MD, Brownlee IA, Chater PI, Seal CJ, Pearson JP. Acceptability of alginate enriched bread and its effect on fat digestion in humans. Food Hydrocolloids. 2019;93:395–401. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.027

3. Houghtona D, Wilcoxa MD, Brownlee IA, Chater P, Seal CJ, Pearson JP. Method for quantifying alginate and determining release from a food vehicle in gastrointestinal digesta. Food Chemistry. 2014;151:352–357. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.070

4. Feng L, Cao Y, Xu D, Wang S, Zhang J. Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry. 2017;34:609–615. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.038

5. Yakush EV, Koneva EL, Aminina NM, Zhuravleva OV, Mamyrkin GD. New aspects of application of the alginate-containing biogel from brown algae in probiotic technology. Russian Journal of Marine Biology. 2017;190:204–211. (In Russ.). [Новые аспекты применения альгинатсодержащего биогеля из бурых водорослей в технологии пробиотиков / Е. В. Якуш [и др.] // Известия ТИНРО. 2017. Т. 190. С. 204–211.].

6. Suo H, Xu L, Xu C, Qiu X, Huang H, Hu Y. Enhanced catalytic performance of lipase covalently bonded on ionic liquids modified magnetic alginate composites. Journal of Colloid and Interface Science. 2019;553:494–502. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.049

7. Geng S, Jiang Z, Ma H, Pu P, Liu B, Liang G. Fabrication and characterization of novel edible Pickering emulsion gels stabilized by dihydromyricetin. Food Chemistry. 2021;343. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128486

8. Fang X, Zhao X, Yu G, Zhang L, Feng Y, Zhou Y, *et al.* Effect of molecular weight and pH on the self-assembly microstructural and emulsification of amphiphilic sodium alginate colloid particles. Food Hydrocolloids. 2020;103. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105593

9. Khmelev VN, Kuzovnikov YuM, Khmelev MV. Ultrasonic devices for scientific researches. South-Siberian Scientific Bulletin. 2017;17(1):5–13. (In Russ.). [Хмелев В. Н., Кузовников Ю. М., Хмелев М. В. Ультразвуковые аппараты для научных исследований // Южно-сибирский научный вестник. 2017. Т. 17. № 1. С. 5–13.].

10. Krasulya ON, Bogush VI, Khmelev SS, Potoroko IYu, Tsirulnichenko LA, Kanina KA, *et al.* The sonochemical impact on food emulsions. Bulletin of the South Ural State University. Series: Food and Biotechnology. 2017;5(2):38–48. (In Russ.). https://doi.org/10.14529/food170206

11. Pollet BG, Ashokkumar M. Introduction to ultrasound, sonochemistry and sonoelectrochemistry. Cham: Springer; 2019. 39 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-25862-7

12. Price GJ, Bone J, Cochintoiu K, Courtenay J, James R, Matthews L, *et al.* Sonochemical production and activation of responsive polymer microspheres. Ultrasonics Sonochemistry. 2019;56:397–409. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.030

13. Grieser F, Choi P-K, Enomoto N, Harada H, Okitsu K, Yasui K. Sonochemistry and the acoustic bubble. Elsevier; 2015. 298 p. https://doi.org/10.1016/C2013-0-18886-1

14. Cui R, Zhu F. Ultrasound modified polysaccharides: A review of structure, physicochemical properties, biological activities and food applications. Trends in Food Science and Technology. 2021;107:491–508. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.11.018

15. Chen T-T, Zhang Z-H, Wang Z-W, Chen Z-L, Ma H, Yan J-K. Effects of ultrasound modification at different frequency modes on physicochemical, structural, functional, and biological properties of citrus pectin. Food Hydrocolloids. 2021;113. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106484

16. Dou Z, Chen C, Fu X. The effect of ultrasound irradiation on the physicochemical properties and α-glucosidase inhibitory effect of blackberry fruit polysaccharide. Food Hydrocolloids. 2019;96:568–576. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.06.002

17. Sui X, Bary S, Zhou W. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. Food Chemistry. 2016;192:516−524. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.021

18. Rodríguez-Roque MJ, de Ancos B, Sánchez-Moreno C, Cano MP, Elez-Martínez P, Martín-Belloso O. Impact of food matrix and processing on the *in vitro* bioaccessibility of vitamin C, phenolic compounds, and hydrophilic antioxidant activity from fruit juice-based beverages. Journal of Functional Foods. 2015;14:33−43. https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.020

19. Wang X, Majzoobi M, Farahnaky A. Ultrasound-assisted modification of functional properties and biological activity of biopolymers: A review. Ultrasonics Sonochemistry. 2020;65. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105057

20. Bhargava N, Mor RS, Kumar K, Sharanagat VS. Advances in application of ultrasound in food processing: A review. Ultrasonics Sonochemistry. 2021;70. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293

21. Feng L, Cao Y, Xu D, Wang S, Zhang J. Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry. 2017;34:609–615. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.038

22. Sen M. Effects of molecular weight and ratio of guluronic acid to mannuronic acid on the antioxidant properties of sodium alginate fractions prepared by radiation-induced degradation. Applied Radiation and Isotopes. 2011;69(1):126–129. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.08.017