

卡拉胶碱处理工艺与凝胶品质关联规律及预测模型研究

蒋鹏¹, 洪涛^{1,2}, 郑明静^{1,2}, 刘月梅³, 朱艳冰^{1,2}, 姜泽东^{1,2*}, 倪辉^{1,2,4}

(¹集美大学海洋食品与生物工程学院 福建厦门 361021

²福建省食品微生物与酶工程重点实验室 福建厦门 361021

³福建省绿麒食品胶体有限公司 福建漳州 363107

⁴厦门海洋职业技术学院 福建厦门 361102)

摘要 目的:研究碱处理工艺与卡拉胶凝胶品质关联性规律及其预测模型。方法:采用碱提取法从麒麟菜中提取卡拉胶,利用人工神经网络(ANN)模型建立可靠的可测量模型,预测不同碱处理工艺条件下卡拉胶凝胶品质和分子特征结构。结果:人工神经网络模型对总集的拟合度 $R^2 = 0.991$ 高于多元线性模型 (MLR), 平均绝对百分比误差 (MAPE_{凝胶强度} = 1.71%, MAPE_{分子质量} = 18.84%, MAPE_{硫酸基} = 1.91%, MAPE_{3,6-内醚半乳糖} = 3.68%) 均比 MLR 模型低。此外,在实际生产中,当碱处理关键工艺参数(温度、时间、质量分数)分别为 65 °C, 6 h, 10% 时,测得卡拉胶的凝胶强度为 614.32 g/cm², 而通过构建卡拉胶加工碱处理工艺与其凝胶品质关联性预测模型,预测该卡拉胶的凝胶强度为 617.13 g/cm²。由此表明构建的凝胶品质关联性预测模型的预测值与实际生产中测得的结果相近。结论:人工神经网络模型的预测性能优于多元线性模型,ANN 模型在预测卡拉胶凝胶特性和分子特征结构方面比 MLR 模型更准确。本研究为卡拉胶高品质产品的智能化精准制造提供了技术参考,以扩大卡拉胶在生物医药等领域的应用。

关键词 卡拉胶; 凝胶强度; 分子特征结构; 多元线性模型; 人工神经网络模型

文章编号 1009-7848(2026)01-0058-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2026.01.006

卡拉胶是我国重要的海洋红藻经济多糖产品,主要作为增稠剂、胶凝剂、乳化剂、添加剂等,广泛应用于食品、医药及材料工业。从麒麟菜、石花菜、鹿角菜等海洋红藻中提取的卡拉胶,在结构上主要由 β -1,3-和 α -1,4-连接的 *D*-Galp 或 4-连接的 3,6-内醚半乳糖 (AnGalp) 交替连接构成,其中 1,3 连接的 *D*-Galp 残基上具有硫酸基取代;根据硫酸基取代位点和取代程度可将卡拉胶分为不同类型,其中, κ -型、 ι -型、 λ -型卡拉胶在食品工业中被广泛应用^[1]。近年来,卡拉胶也广泛应用于食品乳液、微胶囊等产品的开发中。例如,Cao 等^[2]以玉米醇溶蛋白和结冷胶为壁材包埋复合花青素 (CA),制备复合花青素微胶囊 (CAM),开发基于卡拉胶/羧甲基纤维素钠且含有 CAM 微胶囊的指示膜,用于监测牛肉的新鲜度。Roy 等^[3]将茶树油皮克林乳液和硫化锌纳米颗粒结合,制备功能性

卡拉胶/琼脂基薄膜,具有良好的抗氧化和抗菌活性。当前, κ -卡拉胶具有优异的凝胶特性,是凝胶态食品的重要胶基,在食品 3D 打印领域具有广泛的应用潜力^[4]。

凝胶强度是评价卡拉胶产品品质优、劣的重要指标之一。此外,卡拉胶的分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量是影响其凝胶品质的重要特征结构^[5]。目前,加工生产卡拉胶的方法有碱提取法^[6]、超声高温提取法^[7]、光漂白提取法^[8]、酶和酶辅助提取法^[9]、微波辅助提取法^[10]、超临界流体萃取和加压溶剂萃取法^[11]等。其中,碱提取法因操作简单且能显著提高卡拉胶凝胶品质,故被广泛用于工业生产中^[5,12]。然而,碱提取法反应剧烈,控制精度低,生产过程需要消耗大量人力来监控反应过程,以保障产品的凝胶品质。此外,随着市场需求的增加,需生产不同应用特性的卡拉胶。例如,不同凝胶强度的卡拉胶、碘化卡拉胶、低分子质量卡拉胶以及羧甲基化、氧化、乙酰化卡拉胶等^[13]。革新卡拉胶加工技术,创制加工新产品,是提升卡拉胶价值的有效途径之一。

研究表明,碱处理工艺参数(如碱处理质量

收稿日期: 2025-02-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32272326);福建省科技计划项目(2023Y4009,2024-P-005)

第一作者: 蒋鹏,男,硕士生

通信作者: 姜泽东 E-mail: zdjiang@jmu.edu.cn

分数、温度、时间)对卡拉胶产品的凝胶特性有最直接的影响^[14]。然而,关于卡拉胶提取过程中碱处理工艺的关键参数与凝胶应用特性间的关系尚未厘清,进而制约了卡拉胶精深加工技术的发展。本研究通过模拟卡拉胶碱处理工艺(包括碱处理质量分数、温度、时间)的关键参数,制备不同结构特征的卡拉胶产品。基于人工神经网络预测模型的深度学习方法,以卡拉胶可量化的结构特征为介质,研究卡拉胶碱处理工艺关键参数与凝胶强度的关系,建立可靠的可测量模型,预测卡拉胶凝胶特性,为高品质产品的智能化精准制造提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

麒麟菜,绿新(福建)食品有限公司;氢氧化钠(食品级),国药集团化学试剂有限公司;氯化钾、草酸、次氯酸钠、1,1-乙缩醛和乙二胺、四乙酸二钠、浓硫酸、明胶、氯化钡、间苯二酚、乙缩醛(均为分析纯级),国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸、硫酸钾、活性炭(均为分析纯级),西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

HH-8 恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;FW80 高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;Avanti J26XP 高速冷冻离心机,德国贝克曼公司;ZXRD-85110 电热恒温干燥箱,上海智诚分析仪器制造有限公司;ST-16A 质构仪,山东盛泰仪器有限公司;Alliance e2695 高效液相色谱仪,Waters;HM-2F 振荡器,日本 ASONE 公司;BioTek Cytation-5 酶标仪,美国伯腾仪器有限公司;BCD185TMPQ 海尔冰箱,青岛海尔股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 麒麟菜卡拉胶制备碱处理工艺研究 参照 Bouanati 等^[15]的方法稍作修改,将麒麟菜洗净后于 60 °C 烘箱烘至恒重。碱处理:配制 600 mL 不同质量分数(8%,10%,12%)的 NaOH 溶液,分别加入 20 g 麒麟菜,于不同温度(55,60,65 °C)下恒温水浴不同时间(3,4,5 h);之后,清水浸泡麒麟菜 30 min,重复 4 次,清洗至 pH 值呈中性;将处理后的麒麟菜置于 600 mL 去离子水中,于 100 °C 煮胶 3

h,4 000 r/min 离心 10 min,取上清并在搅拌状态下缓慢倒入 3 倍体积的 50 mg/mL KCl 溶液,析出卡拉胶,于 60 °C 烘箱中烘至恒重,得到不同碱处理工艺条件的卡拉胶样品。

1.3.2 凝胶强度分析 参照 Ye 等^[16]的方法测定卡拉胶样品的凝胶强度。分别称取 1.5 g 不同碱处理工艺条件制备的卡拉胶样品置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 自来水,慢慢加热保持溶液微沸直至样品全部溶解,补足因加热损失的水分;将卡拉胶溶液倒入 90 mm 的培养皿中,并于室温下冷却 4 h,使用 ST-16A 质构仪测定卡拉胶的凝胶强度。

1.3.3 硫酸基含量分析 采用 1%明胶-氯化钡(BaCl₂)比浊法测定卡拉胶样品的硫酸基含量^[17]。分别称取 0.05 g 不同碱处理工艺条件制备的卡拉胶样品,用 1 mol/L 的盐酸于 100 °C 条件下消化 5 h,冷却至室温并定容至 25 mL,经活性炭脱色、过滤后,取 1 mL 样品溶液加 3 mL 明胶-BaCl₂ 溶液,振荡混匀,静置 10 min,在波长 360 nm 处测定吸光度。配制不同浓度 K₂SO₄ 标准溶液,在相同条件下测定,根据不同浓度的硫酸基对其吸光度绘制标准曲线($Y = 1.28144X + 0.0884$, $R^2 = 0.9959$),计算样品中硫酸基含量。

1.3.4 3,6-内醚半乳糖含量测定 参照 Guo 等^[18]的方法测定卡拉胶样品的 3,6-内醚半乳糖含量。

1.3.5 重均分子质量分析 采用分子排阻色谱法(HPSEC-MALS)对卡拉胶样品的重均分子质量进行测定^[19]。用含 50 mmol/L 硝酸钠和 0.05% 的 ProClin(防腐剂)的超纯水配制样品浓度为 1 mol/L 的卡拉胶样品溶液,完全溶解后,过 0.22 μm 滤膜,用配有 TSKgel G4000PWXL column(7.8 mm × 300 mm, Tosoh Crop., Tokyo, Japan) 色谱柱和 MALS 多角度激光散射检测器的 Alliance e2695 高效液相色谱系统分析样品的重均分子质量分布。色谱条件:流动相:含 50 mmol/L 硝酸钠和 0.05% ProClin(防腐剂)的超纯水,流速:0.5 mL/min,进样量:10 μL,柱温:40 °C。

1.3.6 碱处理关键工艺参数与卡拉胶的可量化分子结构特征和凝胶强度之间关联性预测模型

1.3.6.1 分子描述符的确定 卡拉胶的凝胶特性品质主要以凝胶强度来表示,卡拉胶的可量化分

子结构特征以重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量表示。碱处理过程中关键工艺条件(如碱处理质量分数、温度、时间)对卡拉胶产品的分子特征结构至关重要,分子结构的改变会影响产品的凝胶特性^[6]。因此,本研究选择碱处理关键工艺条件(包括碱处理质量分数、温度、时间)的关键参数作为描述符。在基于主成分分析的多元线性回归(MLR)模型和神经网络(ANN)模型分析中,选取碱处理的不同工艺条件及其关键参数来构建预测模型。如表1所示,输入变量包括:碱处理质量分数、温度、时间,输出变量包括:卡拉胶样品的重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量、凝胶强度,其中分别运用 GraphPad Prism 10 和 MATLAB 软件的人工神经网络拟合工具,对卡拉胶的凝胶特性和分子特征结构进行多元线性回归和神经网络建模。

1.3.6.2 多元线性回归(MLR)预测模型的构建 MLR 是用于研究多个变量对 1 个变量的线性关系的模型,首先选取多元数据集并定义数学模型,然后进行参数估计,对估计出来的参数进行显著性检验、残差分析、异常点检测,最后确定回归方程进行模型预测^[20]。多元线性回归模型的公式(1)如下:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \cdots + \beta_k X_{ki} + \mu_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

式中: k 为解释变量的数目; $\beta_j(j=1, 2, \dots, k)$

为回归系数。

1.3.6.3 人工神经网络预测模型的构建 利用 MATLAB 中的人工神经网络拟合工具,对卡拉胶的凝胶特性和分子特征进行人工神经网络建模。图1为具有自变量和因变量的人工神经网络模型结构,由输入层(碱处理质量分数、温度、时间)、隐藏层和输出层(重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量、凝胶强度)组成。对神经网络模型进行训练,直到误差达到输出变量的试验值与预测值之间的最小值。试验数据采用工具箱中速度最快、精度最高的算法 Levenberg-Marquardt 反向传播算法(Trainlm)进行训练。权重和偏差称为神经网络参数^[21]。Trainlm 随机划分为 3 个子集:训练、验证和测试,其中 75%用于训练,15%用于验证,15%用于测试。隐藏层和输出层的传递函数分别为双曲正切 sigmoid 函数(tansig)和线性函数(purelin)。所有试验结果均按公式(2)在-1和1之间归一化^[21]。标准化值经过网络输出层后转化为实际值。

$$M_i = \frac{(M_{\max} - M_{\min})(N_i - N_{\min})}{(N_{\max} - N_{\min})} + N_{\min} \quad (2)$$

式中: M_i 为归一化值; M_{\max} 和 M_{\min} 分别为缩放范围的最大值和最小值; N_i 为需要归一化的实际数据; N_{\max} 和 N_{\min} 分别为实际数据的最大值和最小值。

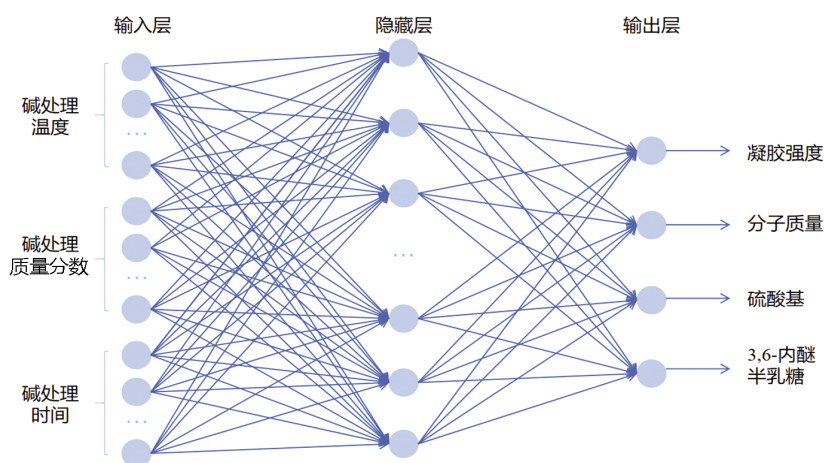


图1 ANN模型的结构

Fig.1 Structure of the ANN model

1.3.6.4 预测模型的预测性能分析 基于 10 倍交叉验证法验证模型的预测能力,将测试数据集

分成 10 组,使用其中 9 组创建模型,并在剩余组上进行测试^[22]。当重复该程序时,10 组中的每 1 组

都被作为试验组。计算平均绝对误差(MAPE)及相关系数 R^2 , 用于评估两种模型的预测精度与性能。

1.4 数据处理

每组试验重复 3 次, 结果以“平均值±标准差”表示, 利用 SPSS 18.0 软件, 使用单因素方差分析(ANOVA)进行显著性分析。 $P < 0.05$ 认为在统计学上具有显著差异, $P < 0.01$ 认为在统计学上具有极显著差异。试验结果经 Origin 2021 软件分析处理后绘图。

2 结果与分析

2.1 碱处理工艺对卡拉胶可量化分子结构特征及凝胶强度的影响

碱处理的不同工艺条件及其关键参数, 以及对应的卡拉胶样品可量化分子结构特征, 如表 1 所示。碱处理不同工艺参数下制备的 27 种卡拉胶样品, 其重均分子质量分布为 (117.20 ± 2.04) ku 至 (1744.00 ± 30.56) ku, 3,6-内醚半乳糖含量分布为 $(5.52 \pm 0.56)\%$ ~ $(10.91 \pm 0.66)\%$, 硫酸基含量分布为 $(14.03 \pm 1.36)\%$ ~ $(15.69 \pm 0.03)\%$, 凝胶强度分布分别为 (329.12 ± 17.44) g/cm²~ (594.17 ± 47.06) g/cm²。结果显示, 随着碱处理质量分数升高, 卡拉胶的硫酸基含量和重均分子质量降低, 3,6-内醚半乳糖含量先上升后下降, 凝胶强度也呈现先上升后下降的趋势。研究表明, 卡拉胶凝胶强度与分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量密切相关。碱处理使卡拉胶中的硫酸基在 NaOH 作用下被脱除, 硫酸基含量降低, 使凝胶强度增加^[23]; 同时碱处理使半乳糖转化为 3,6-内醚半乳糖, 其含量与凝胶强度成正比, 凝胶强度提高^[24]; 此外, 碱处理使卡拉胶内部双螺旋结构更紧密, 进一步提升了凝胶强度^[25]。随着工艺中碱质量分数的增大和碱处理温度升高, 碱处理裂解反应更加剧烈, 使分子质量较低的卡拉胶提前溶出, 剧烈的裂解反应引起卡拉胶分子内糖苷键断裂, 使其重均分子质量降低, 导致其凝胶强度出现先上升后降低的趋势^[26]。

2.2 碱处理温度、质量分数和时间与卡拉胶可量化分子结构特征、凝胶强度间的关联性预测模型

2.2.1 MLR 模型结果分析 表 1 为碱处理的不同工艺条件及其关键参数以及对应的卡拉胶样品

可量化分子结构特征。结果表明, 麒麟菜的碱处理温度、时间和碱处理质量分数与卡拉胶的凝胶强度呈正相关, 而与重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量呈负相关, 这与式中给出的方程一致。将选取的 3 个变量导入到 SPSS 软件包中, 利用软件的线性回归拟合功能进行解析^[25], 得到如下多元线性回归方程, 方程式如公式(3)、(4)、(5)、(6)所示:

$$\text{重均分子质量} = 3718 - 36.66x_1 - 50.36x_2 - 171.4x_3 \quad (3)$$

$$\text{硫酸基含量} = 22.33 - 0.0954x_1 - 0.1778x_2 - 0.05578x_3 \quad (4)$$

$$3,6\text{-内醚半乳糖含量} = 20.99 - 0.1079x_1 - 0.0069x_2 - 1.406x_3 \quad (5)$$

$$\text{凝胶强度} = -363.9 + 7.136x_1 + 8.874x_2 + 80.65x_3 \quad (6)$$

$$\text{定义: MAPE} = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (7)$$

式中: y_i 为实测值; \hat{y}_i 为模型预测值; n 为实测值个数; x_1 为碱处理温度; x_2 为碱处理质量分数; x_3 为碱处理时间。

图 2 为 MLR 模型预测值与试验值的拟合图。MLR 模型预测的数据和试验值的拟合度分别为 $R_{\text{分子质量}}^2=0.26$ 、 $R_{\text{硫酸基}}^2=0.61$ 、 $R_{3,6\text{-内醚半乳糖}}^2=0.83$ 和 $R_{\text{凝胶强度}}^2=0.9$, 表明通过多元线性模型预测出的卡拉胶可量化分子结构特征(重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量)和凝胶强度与试验值相差较大, 该模型的预测性能较差。Li 等^[27]研究多糖抗氧化活性的定量构效关系模型, 发现 ANN 模型的拟合度 R^2 大于多元线性模型, 表明 ANN 模型相比 MLR 模型更适用于预测多糖等高分子化合物结构特征和功能活性之间的关系。因此, 本研究进一步构建非线性模型解析碱处理温度、质量分数和时间与卡拉胶的可量化分子结构特征、凝胶强度之间的关联。

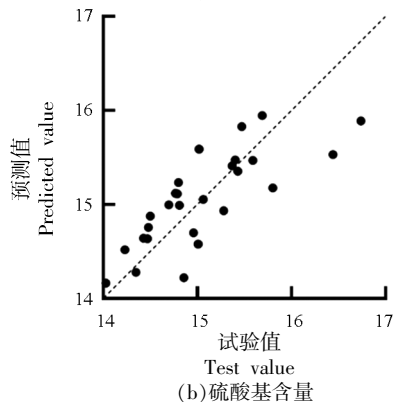
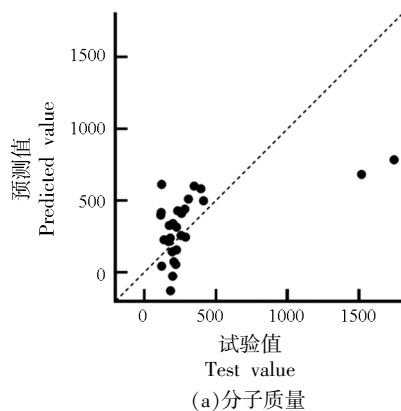
2.2.2 ANN 模型结果分析 通过 MATLAB 人工神经网络(ANN)对卡拉胶生产的碱处理工艺参数与产品的可量化分子结构特征(重均分子质量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量)和凝胶强度指标之间的关系进行拟合。人工神经网络构建模型后, 将训练好的神经网络通过权值、偏差和传递函数

表1 碱处理的不同工艺条件及其关键参数以及对应的卡拉胶样品的可量化分子结构特征

Table 1 Key process parameters of alkali treatment and quantifiable molecular structural features and gel strength of carrageenan prepared by alkali extraction method

序号	碱处理工艺关键参数			重均分子质量/ku	硫酸基含量/%	3,6-内醚半乳糖含量/%	凝胶强度/(g/cm ²)
	温度/°C	质量分数/%	时间/h				
1	55	8	3	1 744.00 ± 30.56 ^a	15.47 ± 0.34 ^a	10.28 ± 0.42 ^{ab}	329.12 ± 17.44 ^k
2	55	10	3	1 517.00 ± 26.40 ^b	15.40 ± 0.86 ^a	10.91 ± 0.66 ^a	361.86 ± 3.23 ^k
3	55	12	3	397.20 ± 6.91 ^c	14.77 ± 1.11 ^a	10.02 ± 0.20 ^{ab}	357.69 ± 19.85 ^k
4	60	8	3	350.30 ± 6.10 ^c	15.43 ± 1.22 ^a	9.87 ± 0.38 ^{ab}	350.84 ± 33.26 ^k
5	60	10	3	415.10 ± 7.22 ^c	14.70 ± 1.68 ^a	10.01 ± 0.63 ^{ab}	418.68 ± 32.20 ^{li}
6	60	12	3	117.20 ± 2.04 ^f	14.43 ± 1.78 ^a	9.61 ± 1.05 ^{ab}	398.80 ± 7.68 ^{ij}
7	65	8	3	121.20 ± 2.11 ^f	14.50 ± 1.56 ^a	9.90 ± 0.36 ^{ab}	397.65 ± 11.12 ^{ij}
8	65	10	3	226.80 ± 3.95 ^d	14.23 ± 0.90 ^a	9.99 ± 0.66 ^{ab}	503.32 ± 25.25 ^{cde}
9	65	12	3	172.90 ± 3.01 ^f	14.03 ± 1.36 ^a	9.47 ± 1.01 ^{ab}	474.72 ± 14.27 ^{def}
10	55	8	4	124.60 ± 2.17 ^f	16.74 ± 1.24 ^a	10.02 ± 0.99 ^{ab}	428.23 ± 9.42 ^{hi}
11	55	10	4	311.00 ± 5.41 ^c	16.44 ± 1.14 ^a	10.31 ± 0.72 ^{ab}	472.42 ± 14.40 ^{defg}
12	55	12	4	263.10 ± 4.58 ^d	15.80 ± 0.35 ^a	9.59 ± 0.42 ^{ab}	443.84 ± 7.43 ^{fgh}
13	60	8	4	235.60 ± 4.10 ^{de}	15.37 ± 1.54 ^a	9.13 ± 0.14 ^{abc}	442.78 ± 6.03 ^{fgh}
14	60	10	4	177.90 ± 3.10 ^e	15.06 ± 1.03 ^a	9.54 ± 0.34 ^{ab}	479.70 ± 2.94 ^{def}
15	60	12	4	141.50 ± 2.46 ^{ef}	14.96 ± 0.69 ^a	9.04 ± 0.19 ^{abc}	466.46 ± 13.01 ^{efgh}
16	65	8	4	291.30 ± 5.06 ^d	15.28 ± 1.02 ^a	8.30 ± 0.84 ^{abc}	459.13 ± 8.18 ^{efgh}
17	65	10	4	198.20 ± 3.45 ^e	15.01 ± 0.29 ^a	9.53 ± 0.65 ^{ab}	513.48 ± 17.83 ^{cd}
18	65	12	4	124.60 ± 2.17 ^f	14.86 ± 0.68 ^a	8.12 ± 0.72 ^{abc}	498.06 ± 19.62 ^{de}
19	55	8	5	285.80 ± 5.54 ^d	15.69 ± 0.72 ^a	7.55 ± 0.23 ^{abc}	478.32 ± 7.19 ^{def}
20	55	10	5	202.20 ± 3.92 ^e	15.02 ± 0.33 ^a	8.16 ± 0.74 ^{abc}	544.65 ± 10.59 ^{bc}
21	55	12	5	184.90 ± 3.59 ^e	14.80 ± 0.56 ^a	7.64 ± 0.05 ^{abc}	541.44 ± 19.00 ^{bc}
22	60	8	5	259.80 ± 5.04 ^d	15.59 ± 0.03 ^a	6.86 ± 1.00 ^{bc}	561.12 ± 23.53 ^{ab}
23	60	10	5	226.70 ± 4.40 ^d	14.79 ± 0.55 ^a	8.11 ± 0.08 ^{abc}	584.12 ± 14.14 ^{ab}
24	60	12	5	221.90 ± 4.30 ^d	14.48 ± 0.19 ^a	6.98 ± 0.72 ^{bc}	581.19 ± 11.82 ^{ab}
25	65	8	5	209.50 ± 4.06 ^e	14.81 ± 0.48 ^a	5.52 ± 0.56 ^c	577.44 ± 41.18 ^{ab}
26	65	10	5	200.30 ± 3.89 ^e	14.47 ± 0.26 ^a	7.23 ± 0.58 ^{abc}	594.17 ± 47.06 ^a
27	65	12	5	186.00 ± 3.61 ^e	14.35 ± 0.70 ^a	6.71 ± 0.63 ^{bc}	581.88 ± 11.59 ^{ab}

注:结果以“平均值±标准偏差”表示($n=3$);同列数据中不同肩标小写字母表示差异显著($P<0.05$)。



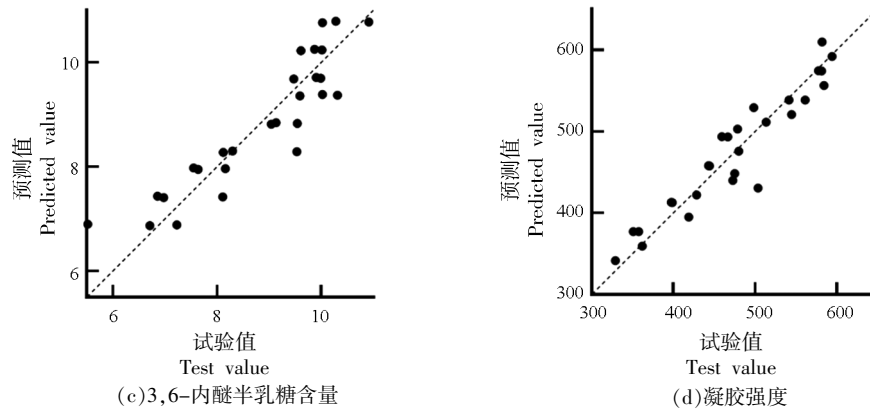


图 2 MLR 模型预测值与试验值的拟合图

Fig.2 Fitting of predicted values of MLR model and experimental values

转换为数学方程,并通过 ANN 模型预测卡拉胶的凝胶特性^[28-29],方程式如公式(8)~(10)所示:

$$Y = \text{Purelin}([\sum_{i=1}^N W_i^2 \text{Tansig}(\sum_{j=1}^j W_{ij}^1 x_j + b_i^1)]) + b^2 \quad (8)$$

$$\text{Tansig}(x) = \frac{2}{1 + \exp(-2x)} - 1 \quad (9)$$

$$\text{Purelin}(x) = x \quad (10)$$

式中: x 和 j 分别为试验因子(输入变量)和输入变量个数; W^1 和 b^1 分别为隐含层的权值和偏置; W^2 和 b^2 分别为输出层的权值和偏置。

图 3a 和图 3b 分别为碱处理工艺参数与卡拉胶的分子结构特征和凝胶特性的相关性预测 ANN 模型的误差直方图和最佳预测性能。图 3a 结果表明,ANN 模型的训练、验证和测试的数据拟合误差分布在一个合理的良好范围内,并且非常接近于 0;图 3b 结果表明该 ANN 模型在训练、验证和测试过程中的预测评估性能,当 ANN 模型的训练神经元为 11 时,该模型的预测性能最佳^[30-32]。

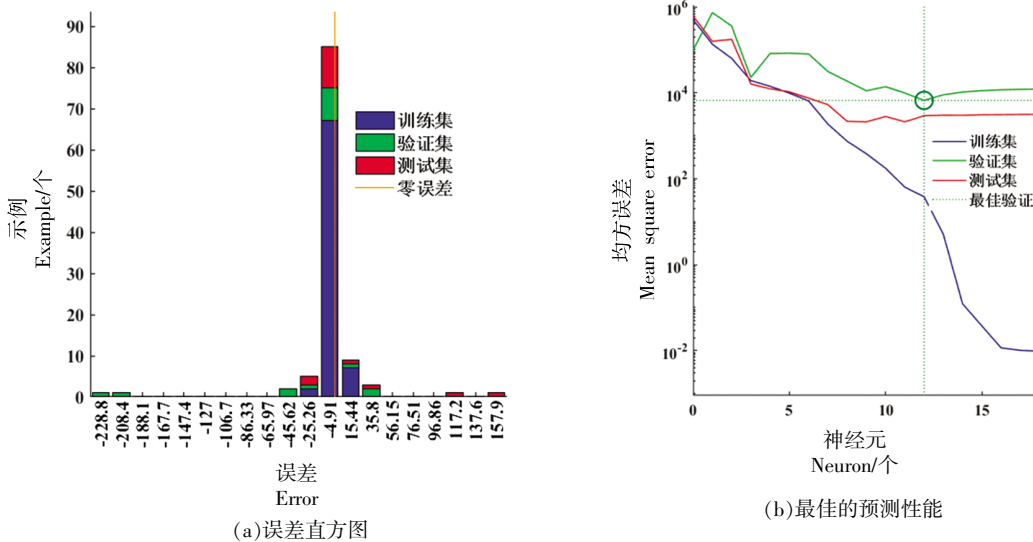


图 3 碱处理工艺参数与卡拉胶的分子结构特征和凝胶特性的相关性预测 ANN 模型

Fig.3 ANN model for the correlation between alkali treatment parameters and the molecular structure as well as gel properties of carrageenan

图 4 为 ANN 预测模型中卡拉胶的重均分子量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量等可量化

分子结构特征和凝胶强度的试验值和预测值拟合图。由图 4 可知,建立的 BP-ANN 模型中,训练集

的 $R^2=0.992$, 验证集的 $R^2=0.993$, 测试集的 $R^2=0.981$; 这 3 个数据集的 R^2 都与总体的 $R^2=0.990$

非常接近, 表明本研究所构建的 ANN 模型具有很高的稳健性^[30]。

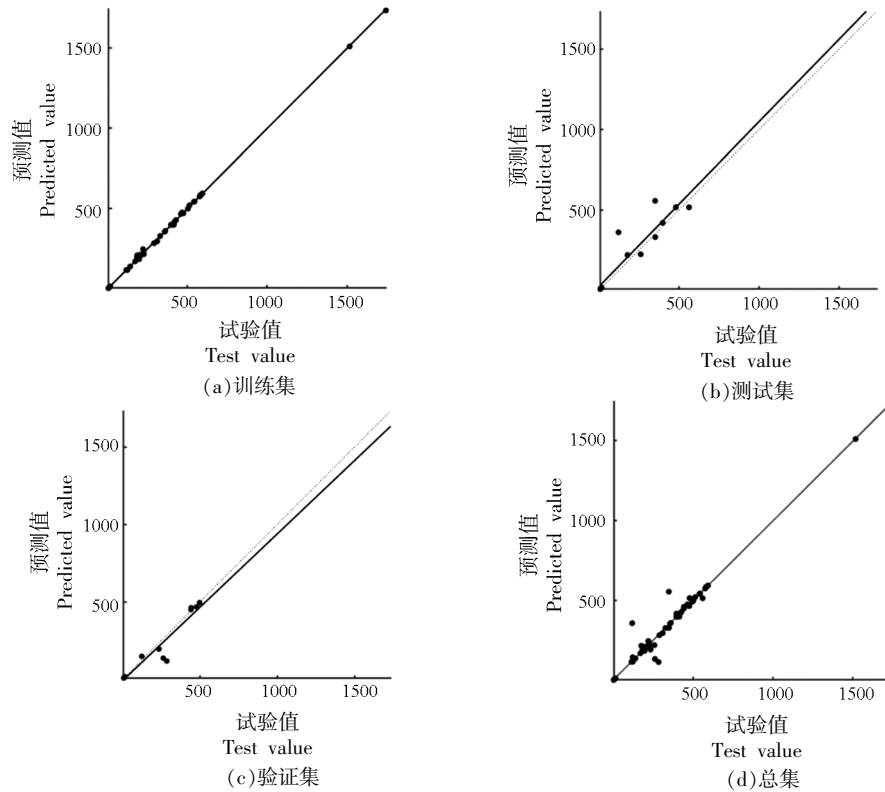


图 4 ANN 模型的拟合图

Fig.4 Fitting diagram of ANN model

2.3 关联性预测模型预测性能分析

不同模型中卡拉胶的可量化分子结构特征, 包括重均分子量、硫酸基含量、3,6-内醚半乳糖含量和凝胶强度的预测值与试验值, 如表 2 所示。通过 ANN 模型获得的卡拉胶凝胶强度的预测值明显比 MLR 模型的预测值更接近试验值, 表明卡拉胶的可量化分子结构特征和凝胶强度与碱处理关键工艺参数(碱处理温度、质量分数、时间)之间呈现非线性相关, 而非线性关系。表 3 是卡拉胶加工碱处理工艺与其产品凝胶品质的 2 种不同关联性预测模型预测精度的比较, 基于深度学习方法生成的非线性模型(ANN)的 $MAPE_{\text{凝胶强度}}=1.71\%$, $MAPE_{\text{分子量}}=18.84\%$, $MAPE_{\text{硫酸基}}=1.90\%$ 和 $MAPE_{3,6\text{-内醚半乳糖}}=3.68\%$, 低于 MLR 模型的 $MAPE_{\text{凝胶强度}}=4.14\%$, $MAPE_{\text{分子量}}=83.38\%$, $MAPE_{\text{硫酸基}}=2.11\%$ 和 $MAPE_{3,6\text{-内醚半乳糖}}=5.42\%$; 同时, ANN 模型的相关系数 $R^2=0.99$ 也

高于 MLR 模型的 $R_{\text{分子量}}^2=0.26$, $R_{\text{硫酸基}}^2=0.61$, $R_{3,6\text{-内醚半乳糖}}^2=0.83$ 和 $R_{\text{凝胶强度}}^2=0.9$ 。通过小试试验验证, 当碱处理工艺(温度、时间、质量分数)关键参数分别为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h, 10% 时, 测得的卡拉胶的凝胶强度为 614.32 g/cm^2 , 而通过构建好的卡拉胶加工碱处理工艺与其凝胶品质关联性预测模型预测该卡拉胶的凝胶强度为 617.13 g/cm^2 , 由此可知本研究所构建预测模型的预测值与实际测得的结果相近。以上结果表明, 本研究所建立的非线性模型 ANN 模型对卡拉胶凝胶品质的预测效果优于线性 MLR 模型, ANN 模型能够准确预测碱处理关键工艺参数(温度、时间、质量分数)与卡拉胶凝胶品质之间的关系。因此, 未来通过中试和工业化试生产优化预测模型, 在实际生产中, 可运用预测模型根据卡拉胶应用产品的凝胶特性需求, 设定生产的最佳碱处理工艺参数, 为卡拉胶高品质产品的智能化精准制造提供理论基础与技术支撑。

表2 MLR模型和ANN模型中卡拉胶凝胶品质的预测值和试验值

序号	试验值										预测值(MLR)										预测值(ANN)									
	分子质量/ ku		硫酸基/ %		3,6-内醚 半乳糖/%		凝胶强度/ (g/cm ²)		分子质量/ ku		硫酸基/ %		3,6-内醚 半乳糖/%		凝胶强度/ (g/cm ²)		分子质量/ ku		硫酸基/ %		3,6-内醚 半乳糖/%		凝胶强度/ (g/cm ²)							
1	1 744.00	15.47	10.28	329.12	784.62	15.83	10.78	341.52	1 732.80	15.28	10.34	330.54																		
2	1 517.00	15.40	10.91	361.86	683.90	15.48	10.77	359.27	1 508.29	15.51	10.74	361.70																		
3	397.20	14.77	10.02	357.69	583.18	15.12	10.75	377.02	400.75	14.79	9.91	357.52																		
4	350.30	15.43	9.87	350.84	601.32	15.36	10.24	377.20	556.14	16.08	11.14	330.72																		
5	415.10	14.70	10.01	418.68	500.60	15.00	10.23	394.95	400.03	14.91	10.42	417.55																		
6	117.20	14.43	9.61	398.80	399.88	14.65	10.22	412.70	119.22	14.28	9.60	398.81																		
7	121.20	14.50	9.90	397.65	418.02	14.88	9.70	412.88	360.18	15.99	10.49	419.22																		
8	226.80	14.23	9.99	503.32	317.30	14.52	9.69	430.63	217.44	14.34	9.86	500.88																		
9	172.90	14.03	9.47	474.72	216.58	14.17	9.68	448.38	172.98	14.02	9.29	471.41																		
10	124.60	16.74	10.02	428.23	613.22	15.89	9.38	422.17	119.48	16.72	9.84	429.69																		
11	311.00	16.44	10.31	472.42	512.50	15.54	9.36	439.92	297.67	16.01	9.98	474.17																		
12	263.10	15.80	9.59	443.84	411.78	15.18	9.35	457.67	136.35	15.38	9.36	461.86																		
13	235.60	15.37	9.13	442.78	429.92	15.41	8.84	457.85	195.41	16.17	9.19	450.08																		
14	177.90	15.06	9.54	479.70	329.20	15.06	8.82	475.60	218.71	14.86	9.03	516.35																		
15	141.50	14.96	9.04	466.46	228.48	14.70	8.81	493.35	140.14	14.83	8.91	476.53																		
16	291.30	15.28	8.30	459.13	246.62	14.94	8.30	493.53	285.24	15.71	8.73	467.99																		
17	198.20	15.01	9.53	513.48	145.90	14.58	8.28	511.28	186.77	14.79	9.46	521.91																		
18	124.60	14.86	8.12	498.06	45.18	14.23	8.27	529.03	148.00	14.57	8.94	494.21																		
19	285.80	15.69	7.55	478.32	441.82	15.95	7.97	502.82	117.70	16.36	8.28	467.34																		
20	202.20	15.02	8.16	544.65	341.10	15.59	7.96	520.57	212.96	15.18	8.27	544.97																		
21	184.90	14.80	7.64	541.44	240.38	15.24	7.94	538.32	195.99	15.11	8.21	543.71																		
22	259.80	15.59	6.86	561.12	258.52	15.47	7.43	538.50	223.09	15.69	7.07	515.75																		
23	226.70	14.79	8.11	584.12	157.80	15.12	7.42	556.25	237.33	14.64	7.48	584.54																		
24	221.90	14.48	6.98	581.19	57.08	14.76	7.40	574.00	248.72	14.40	7.11	584.80																		
25	209.50	14.81	5.52	577.44	75.22	15.00	6.89	574.18	211.51	14.60	5.49	576.83																		
26	200.30	14.47	7.23	594.17	-25.50	14.64	6.88	591.93	204.48	14.68	7.53	594.89																		
27	186.00	14.35	6.71	581.88	-126.22	14.28	6.86	609.68	210.09	14.35	6.91	586.16																		

表3 MLR模型和ANN模型的预测性能的比较

Table 3 Comparative analysis of predictive performance between the MLR model and the ANN model

模型	MLR 模型		ANN 模型	
	R^2	MAPE/%	R^2	MAPE/%
重均分子质量	0.26	83.38	0.99	18.84
硫酸基含量	0.61	2.11		1.90
3,6-内醚半乳糖含量	0.83	5.42		3.68
凝胶强度	0.90	4.14		1.71

3 结论

本研究运用深度学习方法对卡拉胶加工生产的碱处理工艺参数与产品的可量化分子结构特征,以及凝胶强度指标之间的关系进行拟合,构建碱处理工艺与卡拉胶凝胶品质关联性预测模型。其中,非线性模型 ANN 模型对卡拉胶产品品质的预测性能优于线性模型 MLR;基于该非线性 ANN 模型,实际生产中可根据卡拉胶产品碱处理生产工艺过程中碱处理质量分数、温度、时间等关键参数的变化,有效预测卡拉胶产品的重均分子质量、硫酸基含量和 3,6-内醚半乳糖含量等分子结构特征,以及预测产品的凝胶品质,为运用智能化控制技术改造卡拉胶碱处理生产线,精准生产特定分子结构特征和凝胶品质的卡拉胶产品提供参考和技术手段支撑。

参 考 文 献

- [1] GUO Z L, WEI Y S, ZHANG Y, et al. Carrageenan oligosaccharides: A comprehensive review of preparation, isolation, purification, structure, biological activities and applications [J]. *Algal Research*, 2022, 61: 102593.
- [2] CAO Y J, GOU Q M, SONG Z Y, et al. Smart carrageenan/carboxymethyl cellulose films combined with zein/gellan gum microcapsules encapsulated by composite anthocyanins for chilled beef freshness monitoring [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 153: 110059.
- [3] ROY S, RHIM J W. Carrageenan/agar-based functional film integrated with zinc sulfide nanoparticles and Pickering emulsion of tea tree essential oil for active packaging applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193 (Part B): 2038–2046.
- [4] 阮美茸, 刘振彬, 哈思宇, 等. κ -卡拉胶在共溶质场中的凝胶形成机制及在 3D 打印中的应用进展 [J]. *食品工业科技*, 2025, 46(5): 380–386.
RUAN M R, LIU Z B, HA S Y, et al. Gel formation mechanism of κ -carrageenan in co-solute field and its application in 3D printing [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2025, 46(5): 380–386.
- [5] AN D, XIAO Q, ZHANG C, et al. Preparation, characterization, and application of high-whiteness agar bleached with hydrogen peroxide [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106520.
- [6] KUMAR V, FOTEDAR R. Agar extraction process for *Gracilaria cliftonii* (Withell, Millar, & Kraft, 1994) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(4): 813–819.
- [7] 谢杉玉, 万博恺, 朱艳冰, 等. 江蓠琼脂碱法提取工艺模型的建立及应用 [J]. *集美大学学报(自然科学版)*, 2022, 27(1): 45–54.
XIE S Y, WAN B K, ZHU Y B, et al. Establishment and application of the mathematical model for extracting agar from *Gracilaria japonica* using alkali treatment [J]. *Journal of Jimei University (Natural Science)*, 2022, 27(1): 45–54.
- [8] ZHANG W, LI H Y. Development of an eco-friendly agar extraction technique from the red seaweed *Gracilaria lemaneiformis* [J]. *Journal of Biotechnology*, 2007, 131(2): S194–S195.
- [9] XIAO Q, WENG H F, NI H, et al. Physicochemical and gel properties of agar extracted by enzyme and enzyme-assisted methods [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 530–540.
- [10] KIM Y W, SHIN H J. Introduction of alkali soaking and microwave drying processes to improve agar quality of *Gracilaria verrucosa* [J]. *Korean Journal of*

- Chemical Engineering, 2017, 34(12): 3163–3169.
- [11] ABDUL KHALIL H P S, LAI T K, TYE Y Y, et al. A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications[J]. Express Polymer Letters, 2018, 12(4): 296–317.
- [12] SEO Y, JUNG Y, KIM S H. Decellularized heart ECM hydrogel using supercritical carbon dioxide for improved angiogenesis[J]. Acta Biomaterialia, 2018, 67: 270–281.
- [13] 李团章, 权维燕, 李乐凡. 卡拉胶的提取工艺及其在医药领域的应用研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(5): 94–96.
- LI T Z, QUAN W Y, LI L F, et al. Research progress on extraction of carrageenan and its application in the medical field[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(5): 94–96.
- [14] FIRDAYANTI L, YANTI R, RAHAYU E S, et al. Carrageenan extraction from red seaweed (*Kappaphycopsis cottonii*) using the bead mill method[J]. Algal Research, 2023, 69: 102906.
- [15] BOUANATI T, COLSON E, MOINS S, et al. Microwave-assisted depolymerization of carrageenans from *Kappaphycus alvarezii* and *Eucheuma spinosum*: Controlled and green production of oligosaccharides from the algae biomass[J]. Algal Research, 2020, 51: 102054.
- [16] YE S Y, ZHANG Y H, CHEN J, et al. Synthesis and properties of maleic anhydride-modified agar with reversibly controlled gel strength[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 201: 364–377.
- [17] YUN E J, LEE S, KIM J H, et al. Enzymatic production of 3,6-anhydro- β -galactose from agarose and its purification and *in vitro* skin whitening and anti-inflammatory activities[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(7): 2961–2970.
- [18] GUO J J, ZHU S L, LIU B H, et al. Rheological behavior and molecular dynamics simulation of κ -carrageenan/casein under simulated gastrointestinal electrolyte conditions[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 136(Part A): 108240.
- [19] ZHANG J, XU X, LIU X, et al. The separation, purification, structure identification, and antioxidant activity of *elaeagnus umbellata* polysaccharides [J]. Molecules, 2023, 28(18): 6468.
- [20] SADEGHI F, AFKHAMI A, MADRAKIAN T, et al. QSAR analysis on a large and diverse set of potent phosphoinositide 3-kinase gamma (PI3K γ) inhibitors using MLR and ANN methods[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 6090.
- [21] RAY A, HALDER T, JENA S, et al. Application of artificial neural network (ANN) model for prediction and optimization of coronarin D content in *Hedychium coronarium*[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 146: 112186.
- [22] 梁子超, 李智炜, 赖铿, 等. 10折交叉验证用于预测模型泛化能力评价及其R软件实现[J]. 中国医院统计, 2020, 27(4): 289–292.
- LIANG Z C, LI Z W, LAI K, et al. Application of 10-fold cross-validation in the evaluation of generalization ability of prediction models and the realization in R[J]. Chinese Journal of Hospital Statistics, 2020, 27(4): 289–292.
- [23] LEE W K, LIM Y Y, LEOW A T C, et al. Factors affecting yield and gelling properties of agar[J]. Journal of Applied Phycology, 2017, 29(3): 1527–1540.
- [24] XIAO Q, AN D, ZHANG C, et al. Agar quality promotion prepared by desulfation with hydrogen peroxide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145(C): 492–499.
- [25] 范振国, 刘四委, 池振国, 等. 本征型聚酰亚胺介电常数的定量构效关系模型构建与研究[J]. 高分子学报, 2021, 52(7): 750–761.
- FAN Z G, LIU S W, CHI Z G, et al. Construction and study of quantitative structure-property relationship model for intrinsic polyimide dielectric constant [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(7): 750–761.
- [26] 龙小菊, 王欣怡, 肖琼, 等. ι -卡拉胶低浓度碱均相提取工艺优化及其性质分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(13): 233–242.
- LONG X J, WANG X Y, XIAO Q, et al. Process optimization and properties analysis of ι -carrageenan via homogeneous extraction at low alkaline concentration[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(13): 233–242.
- [27] LI Z M, NIE K Y, WANG Z J, et al. Quantitative structure activity relationship models for the antioxidant activity of polysaccharides[J]. PLoS One, 2016, 11(9): e0163536.
- [28] SHEN H M, ZHANG Y Z, ZHENG C H, et al. A

- cascade graph convolutional network for predicting protein–ligand binding affinity[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(8): 4023.
- [29] MARTINČIČ R, KUZMANOVSKI I, WAGNER A, et al. Development of models for prediction of the antioxidant activity of derivatives of natural compounds[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 868: 23–35.
- [30] TAN J Q, CUI P S, GE S Q, et al. Ultrasound assisted aqueous two–phase extraction of polysaccharides from *Cornus officinalis* fruit: Modeling, optimization, purification, and characterization[J]. *Ultrasound Sonochem*, 2022, 84: 105966.
- [31] 郭嘉, 刘艳芳, 唐传红, 等. 基于人工神经网络和遗传算法优化灵芝液态发酵培养基[J]. *食用菌学报*, 2023, 30(3): 81–89.
- GUO J, LIU Y F, TANG C H, et al. Optimization of *Ganoderma lucidum* liquid fermentation medium based on artificial neural network and genetic algorithm[J]. *Journal of Edible Fungi*, 2023, 30(3): 81–89.
- [32] 龚敏慧, 单成俊, 李双健, 等. 基于响应面法和人工神经网络优化复合乳酸菌发酵蓝莓汁产胞外多糖工艺[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(17): 242–250.
- GONG M H, SHAN C J, LI S J, et al. Optimization of exocytopolysaccharide production from fermented blueberry juice by complex lactic acid bacteria based on response surface method and artificial neural network[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(17): 242–250.

Study on Correlation Law and Prediction Model of Carrageenan Alkali Treatment Process and Gel Quality

JIANG Peng¹, HONG Tao^{1,2}, ZHENG Mingjing^{1,2}, LIU Yuemei³, ZHU Yanbing^{1,2}, JIANG Zedong^{1,2*}, NI Hui^{1,2,4}

¹College of Marine Food and Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian

²Fujian Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, Fujian

³Fujian Lvqi Food Colloid Co., Ltd., Zhangzhou 363107, Fujian

⁴Xiamen Ocean Vocational College, Xiamen 361021, Fujian)

Abstract Objective: Correlation between alkali treatment process and carrageenan gel quality and prediction model were studied. Method: Carrageenan was extracted from *Eucheuma muricatum* by alkali extraction method, and a reliable and measurable model was established to predict the gel properties and molecular characteristic structure of carrageenan under different alkali treatment process conditions using artificial neural network (ANN) model. Results: Artificial neural network model fit the total set with $R^2 = 0.991$ better than the multivariate linear model (MLR), with mean absolute percentage errors ($MAPE_{gel\ strength} = 1.71\%$, $MAPE_{molecule} = 18.84\%$, and $MAPE_{sulphate\ group} = 1.91\%$, $MAPE_{3,6\text{-endothelgalactose}} = 3.68\%$) are lower than the MLR model. In addition, in actual production, when the key process parameters of alkali treatment (temperature, time, and concentration) were 65 °C, 6 h, and 10%, the gel strength of carrageenan was measured to be 614.32 g/cm², and the gel strength of carrageenan was predicted to be 617.13 g/cm² by the constructed prediction model of the correlation between carrageenan processing alkali treatment and its gel quality. The results show that the predicted value of the model is close to that of the actual production. Conclusion: The prediction performance of ANN model is better than that of multivariate linear model, and ANN model is more accurate than MLR model in predicting carrageenan gel properties and molecular characteristic structure. This study provides a technical reference for the intelligent and precise manufacturing of carrageenan high–quality products, so as to expand the application of carrageenan in biomedicine and other fields.

Keywords carrageenan; gel strength; characteristic molecular structure; multiple linear model; artificial neural network model