

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070413

LONG Xiaoju, WANG Xinyi, XIAO Qiong, 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. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070413

· 工艺技术 ·

ι -卡拉胶低浓度碱均相提取工艺优化及其性质分析

龙小菊¹, 王欣怡¹, 肖琼^{1,2,3,4}, 陈福泉^{1,2,3,4}, 翁惠芬^{1,2,3,4}, 陈俊^{1,2,3,4}, 杨秋明^{1,2,3,4,*}, 肖安风^{1,2,3,4,*}

(1.集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建厦门 361021;

2.国家红藻加工技术研发专业中心, 福建厦门 361021;

3.福建省海洋功能食品工程技术研究中心, 福建厦门 361021;

4.厦门市海洋功能食品重点实验室, 福建厦门 361021)

摘要:针对传统非均相 (NaOH) 提取得到 ι -卡拉胶 (NaOH extraction of ι -carrageenan, NaOH-IC) 具有耗碱量大、工艺繁杂的问题, 本文采用水煮刺麒麟菜使胶质溶出, 在均相体系下使用低浓度 KOH 使 ι -卡拉胶脱硫, 经过 CO₂ 中和后醇沉得到 ι -卡拉胶 (KOH extraction of ι -carrageenan, KOH-IC)。以凝胶强度为主要评价指标, 对 ι -卡拉胶提取工艺进行优化。在 KOH 浓度 0.1 mol/L、碱处理时间 5 h、反应温度 70 °C、料液比 1:30 (w/v, g/mL) 的优化工艺条件下, 得到 ι -卡拉胶凝胶强度为 250.8 g/cm²。与传统工艺相比, KOH-IC 的硫酸根含量和粘度更低; 凝固温度和融化温度分别为 58.2、60.5 °C, 均低于 NaOH-IC; KOH-IC 的热分解温度明显高于 NaOH-IC, 为 275 °C; KOH-IC 的整体质构性能优于 NaOH-IC, 其硬度、咀嚼性及黏性结果具有显著性差异 ($P < 0.05$); FT-IR 分析显示 KOH-IC 与 NaOH-IC 相比没有新的吸收峰生成, 说明不同的提取工艺不会导致 ι -卡拉胶结构发生变化。因此, 相比传统的非均相碱提取工艺, ι -卡拉胶低浓度碱均相提取工艺所获得的 ι -卡拉胶产品整体质构性能优良, 且具有操作简便、绿色环保等优点。

关键词: ι -卡拉胶, 低浓度碱, 均相提取, 理化性质, 结构表征

中图分类号: TS202.3

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2025)13-0233-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070413



本文网刊:

Process Optimization and Properties Analysis of ι -Carrageenan via Homogeneous Extraction at Low Alkaline Concentration

LONG Xiaoju¹, WANG Xinyi¹, XIAO Qiong^{1,2,3,4}, CHEN Fuquan^{1,2,3,4}, WENG Huifen^{1,2,3,4}, CHEN Jun^{1,2,3,4},
YANG Qiuming^{1,2,3,4,*}, XIAO Anfeng^{1,2,3,4,*}

(1.College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2.National R&D Center for Red Alga Processing Technology, Xiamen 361021, China;

3.Fujian Provincial Engineering Technology Research Center of Marine Functional Food, Xiamen 361021, China;

4.Xiamen Key Laboratory of Marine Functional Food, Xiamen 361021, China)

Abstract: Traditional heterogeneous extraction of ι -carrageenan (NaOH extraction of ι -carrageenan, NaOH-IC) has the problems of high alkali consumption and complicated process. In this study, an alternative homogeneous system was used to extract ι -carrageenan. The colloid was boiled out from *Eucheuma spinosum* and desulphurized under low-concentration

收稿日期: 2024-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22278173, 32201941); 福建省自然科学基金资助项目 (2021J01834, 2021J01836, 2022J01805)。

作者简介: 龙小菊 (2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 碳水化合物化学及加工, E-mail: 2479180361@qq.com。

* 通信作者: 杨秋明 (1977-), 男, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: 200161000056@jmu.edu.cn。

肖安风 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: xxaaffeng@jmu.edu.cn。

KOH condition. After neutralized with CO_2 , ι -carrageenan was obtained by alcohol precipitation (KOH extraction of ι -carrageenan, KOH-IC). The gel strength was used as the main evaluation index to optimize the extraction conditions of ι -carrageenan. As the optimized process conditions were KOH concentration 0.1 mol/L, alkali treatment time 5 h, reaction temperature 70 °C, and material-liquid ratio 1:30 (w/v, g/mL), the ι -carrageenan gel strength reached 250.8 g/cm². Compared with the traditional process, KOH-IC exhibited lower sulfate content and viscosity. The solidification temperature and melting temperature of KOH-IC were 58.2 °C and 60.5 °C, which were lower than those of NaOH-IC. The thermal decomposition temperature of KOH-IC was 275 °C, which was significantly higher than that of NaOH-IC. The overall textural properties of KOH-IC were better than NaOH-IC, and their hardness, chewiness and adhesion results had significant differences ($P<0.05$). FT-IR analysis showed that compared with NaOH-IC, KOH-IC did not cause the generation of new absorption peaks. It indicated that different extraction processes do not lead to changes in the structure of ι -carrageenan. In sum, compared with the traditional heterogeneous extraction process, the ι -carrageenan product obtained from low concentration alkaline homogeneous extraction process has excellent overall textural properties. Furthermore, this new process has the advantages of easy operation and green extraction, and so on.

Key words: ι -carrageenan; low concentration of alkali; homogeneous extraction; physicochemical properties; structural characterization

卡拉胶又称麒麟菜胶、鹿角菜胶等,它是从红藻类海草中提取的,其中麒麟菜(*Eucheuma muricatum*)与刺麒麟菜(*Eucheuma spinosum*)是商业生产卡拉胶最重要的红藻^[1-2]。卡拉胶属于亲水性线性硫酸化半乳糖家族,主要由 D-半乳糖和 3,6-脱水半乳糖(3,6-AG)通过 α -1,3-、 β -1,4-糖苷键连接而成,形成卡拉胶的双糖重复单元。在自然界中,卡拉胶的种类很多,最具有商业价值的可分为 κ -、 ι -和 λ -卡拉胶。其中 ι -卡拉胶每个二糖重复单元含有两个硫酸基团,属于硫酸化程度最高的螺旋多糖^[3],较高的硫酸盐含量使其形成的凝胶属于强度较低的弱凝胶。但是 ι -卡拉胶形成的凝胶仍具有高弹性、抗冻融、耐高盐等独特优势,因此 ι -卡拉胶在食品、化妆品、医药等行业具有广泛的应用价值^[4-6]。

目前市面上常用的 ι -卡拉胶传统提取工艺为碱法提取工艺,是一种直接将刺麒麟菜用碱液浸泡,清洗至中性后用盐酸酸化,再反复洗涤后煮胶,最后用 KCl 盐析以及工业酒精脱水的非均相提取法^[7]。此工艺在非均相体系中进行,具有碱浓度高(7.5%~10%)、处理温度低等特点,因此在大规模生产中碱的用量很大,碱液配制、反复水洗过程也使得其工艺繁杂。并且 ι -卡拉胶主要存在于刺麒麟菜及小孔叶麒麟菜中,细胞壁难破坏,因此传统工艺中还需采用酸化的工艺软化藻体使胶质流出,这使得清洗用水量与废水排放量增加^[8]。张其标^[9]在研究卡拉胶提取工艺条件的优化选择时提出使用 NaOH-KCl 混合溶液处理耳突麒麟菜,发现 K^+ 存在时可降低卡拉胶的溶出,使卡拉胶的得率提高,但此方法存在使用大量碱液产生废水,会对环境污染。随着对卡拉胶提取工艺研究的不断深入,发现使用 KOH 作为碱试剂,可以降低成本,提高产率,且其废碱液可以循环使用,避免废碱对环境的污染。Mahira^[10]研究也表明,与 NaOH 相比, KOH 溶液作为提取介质具有更高的产率、更低的损失以及可以提高海藻的胶凝性能。本文采用先将原料水煮后再加入低浓度 KOH 的均相

提取法替代传统的非均相提取法,使用提前水煮刺麒麟菜使胶质溶出的方式代替传统酸化,减少盐酸的使用;将胶液暂存于反应罐中,采用空气分布管在罐底通入 CO_2 ,搅拌均匀,使气体充分分散于胶液中,持续监测胶液 pH,待 pH 为近中性后停止通入 CO_2 ,此方式能替代反复水洗的步骤,减少水资源的浪费;并且 CO_2 与 KOH 生成的 KHCO_3 会促进卡拉胶凝胶,省去盐析步骤,简化工艺流程。此方法以凝胶强度为主要指标,考察不同反应条件(碱浓度、碱处理时间、反应温度、料液比)对 ι -卡拉胶(KOH-IC)提取的影响,并与传统工艺提取的 ι -卡拉胶(NaOH-IC)进行相关性质的比较分析,以期获得一种操作简便、绿色环保的 ι -卡拉胶提取工艺,并为实际生产应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

刺麒麟菜(*Eucheuma spinosum*) 绿新(福建)食品有限公司;氢氧化氯化钙 分析纯,西陇科学股份有限公司;二氧化碳 GB/T 6052,厦门空分特气实业有限公司;氢氧化钠、盐酸、硫酸钾 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钾、工业酒精 分析纯,汕头市达濠精细化学品有限公司。

BS223S 电子天平 德国 Sartorius 公司;ZSBB-728 恒温水浴锅、ZXR-D-B5210 鼓风干燥箱 上海智城分析仪器制造有限公司;L550 离心机 湖南湘仪离心机有限公司;FW135 高速万能粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司;U-T6A 紫外可见分光光度计 上海屹谱仪器制造有限公司;DV-C 数显粘度计 厦门宝特科技有限公司;LDV-T2 粘度温控一体机 上海尼润智能科技有限公司;DSH-50-10 水分含量测定仪 上海越平科学仪器有限公司;Nicolet iS50 红外光谱分析仪 美国 Thermo Fisher Nicolet 公司;Q600 同步热分析仪 美国 TA 仪器公司;CTO-20A GPC 凝胶色谱、TA-XTplus 质构仪 美国沃特世仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 传统工艺 NaOH-IC 提取流程 NaOH-IC 的提取工艺参照 Jiang 等^[7]建立的方法。将清洗后的刺麒麟菜浸泡于 NaOH-KCl 混合溶液中,其中 NaOH 的浓度为 7.5%(w/v),KCl 的浓度为 12%(w/v),浸泡时间为 2.5 h,温度为 43 ℃,料液比为 1:30(w/v, g/mL);浸泡结束后用水反复洗涤至中性。将样品按 1:30(w/v, g/mL)的比例加入 0.35%(v/v)的盐酸溶液中,酸化 45 min 后再次反复洗涤样品直至中性。将样品以 1:30(w/v, g/mL)的料液比在 90 ℃ 的水中提取 5 h,用滤布进行藻渣胶液分离,将胶液用 5%(w/v)KCl(4 倍胶液的体积)盐析,再以胶液与酒精为 1:1.5(v/v)的比例进行混合,得到絮状物。将絮状物在 55 ℃ 烘箱中干燥 24 h 后粉碎,即可得到 *ι*-卡拉胶粉。

1.2.2 KOH-IC 工艺提取流程 将清洗后的刺麒麟菜在 100 ℃ 下水煮 1 h,然后用一定浓度的 KOH 在一定温度下处理数小时。碱处理完成后,2327×g 离心 5 min 后,用 200 目滤布对藻渣与胶液进行分离,即可获得澄清胶液;再使用空气分布管向澄清胶液中通入 CO₂,当胶液为近中性时停止通入。将胶液在室温下静置至凝固,然后进行冷冻脱水、在 55 ℃ 烘箱中干燥 24 h 后粉碎,即可获得 *ι*-卡拉胶粉。

1.2.3 KOH-IC 提取单因素实验 以凝胶强度为指标,刺麒麟菜在 100 ℃ 下水煮 1 h,然后在 0.1 mol/L KOH、反应温度 80 ℃,料液比 1:30(w/v, g/mL)条件下处理 5 h。以此为固定条件进行单因素实验,分别考察不同 KOH 浓度(0.05、0.1、0.15、0.2、0.25 mol/L)、不同碱处理时间(1、3、5、7、9 h)、不同反应温度(50、60、70、80、90 ℃)、不同料液比(1:20、1:25、1:30、1:35、1:40 g/mL)对 *ι*-卡拉胶提取的影响,并将其与传统工艺 NaOH-IC 提取得到的 *ι*-卡拉胶进行性质比较分析。

1.2.4 KOH-IC 性质测定

1.2.4.1 *ι*-卡拉胶提取得率 *ι*-卡拉胶得率是指从刺麒麟菜中得到 *ι*-卡拉胶的质量比。得率计算公式为:

$$\text{得率}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

式中: m_1 表示刺麒麟菜质量, g; m_2 表示提取所得卡拉胶质量, g。

1.2.4.2 凝胶强度 凝胶强度测定方法参照张佳斌^[11]、Fang 等^[12]以及 An 等^[13]建立的方法并稍作修改。配制 100 mL 3%(w/v)的 *ι*-卡拉胶溶液(其中含有 0.2% CaCl₂),将其溶胶后倒入培养皿中,在 20 ℃ 下静置过夜。使用凝胶测试仪在 20 s 内测试凝胶强度,将样品放置在平衡器,当不锈钢圆柱形探针(1 cm²)接触样品表面时,固定探针。平衡的另一端放置烧杯,测量时向烧杯内均匀注水,直至凝胶破裂,记录凝胶表面破裂后水与烧杯总质量。*ι*-卡拉胶凝

胶强度计算公式为:

$$\text{凝胶强度}(\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{M}{S} \quad \text{式 (2)}$$

式中: M 表示水与烧杯总重量, g; S 表示柱塞截面积, cm²。

1.2.4.3 硫酸根含量 参考 Xiao 等^[14]的方法稍作修改,使用明胶-氯化钡法进行测定。将 0.5%(w/v)的明胶溶液,在 4 ℃ 下过夜保存。称取 0.0500 g 的 *ι*-卡拉胶于比色管中,加入 50 mL 1 mol/L HCl,在 100 ℃ 下水浴消化 5 h,冷却至室温后加入活性炭进行脱色处理,过滤后即为消化液。K₂SO₄ 在 105 ℃ 下干燥后称取 0.1088 g,用 1 mol/L HCl 定容至 100 mL,装瓶储存待用。将 K₂SO₄ 标准溶液稀释 5 倍,分别取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 mL 稀释液于试管中,不足 1 mL 用 1 mol/L 盐酸补足,然后与 3 mL 明胶-氯化钡溶液振荡混匀,静置 10 min,于 360 nm 波长下测定吸光值,得到硫酸根对其吸光值的标准曲线($Y=2.0988x+0.0141$, $R^2=0.9906$)。最后,取 1 mL 样品消化液与 3 mL 明胶-氯化钡溶液混匀后静置 10 min,用波长为 360 nm 的紫外可见分光光度计测定其吸光值,通过标准曲线计算出硫酸根的含量。

1.2.4.4 水分与灰分含量 使用 DSH-50-10 水分含量测定仪测定 *ι*-卡拉胶中水分含量,参照《GB 5009.4-2016 食品安全国家标准 食品中灰分的测定》^[15]测定 *ι*-卡拉胶中灰分含量。

1.2.4.5 凝固温度和熔化温度 参照 Xiao 等^[14]的方法并稍作修改。制备 3%(w/v)的 *ι*-卡拉胶溶液(含 0.2% CaCl₂)加入试管中,冷却凝固后表面放置玻璃珠,将试管放置在水浴锅中,以 1 ℃/min 升温,待玻璃珠落入试管底部时记录温度,即为熔化温度。将试管在室温下上下倾斜,直到底部玻璃珠停止移动,将温度计插入 *ι*-卡拉胶凝胶中,即为凝固温度。

1.2.4.6 粘度及粘温曲线 采用 DV-C 数显粘度计,于 80 ℃ 下对不同浓度 *ι*-卡拉胶溶液(含 0.2% CaCl₂)的粘度进行测定。制备 3%(w/v)的 *ι*-卡拉胶溶液,分别加入 Ca²⁺、混合 Ca²⁺+K⁺、K⁺等阳离子使其在 *ι*-卡拉胶溶液中的浓度为 0.2%,再进行粘度的测定。参照 Liu 等^[16]的方法并稍作修改,制备 3%(w/v)的 *ι*-卡拉胶溶液(含 0.2% CaCl₂),使用 LDV-T2 粘度温控一体机,于 90 ℃ 下恒温 10 min,然后以 1 ℃/min 的速度降温,观察不同温度下的粘度变化情况。

1.2.4.7 持水能力 参照 Chan 等^[17]的方法并稍作修改。制备 30 mL 3%(w/v)的卡拉胶溶液(含 0.2% 不同阳离子),将凝胶置于 50 mL 离心管内,记录初始质量为 m_1 。凝胶在 -18 ℃ 下保存 10 h 后以 2327×g 离心 10 min,排出上清液后的凝胶重量为 m_2 。总共经过 5 次冻融循环,用脱水率表征凝胶的持水能力。

$$\text{脱水率}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

式中: m_1 表示卡拉胶冻融前质量, g; m_2 表示卡拉胶冻融后质量, g。

1.2.5 KOH-IC 结构表征

1.2.5.1 红外光谱(FT-IR) 参照 Yang 等^[18] 的方法稍作修改。将卡拉胶粉末与溴化钾粉末以 1:200 的比例混合并压制成薄片。使用 Nicolet iS50 红外光谱仪在 4000~500 cm^{-1} 的波数范围内记录样品的红外光谱。

1.2.5.2 热稳定性 使用同步热分析仪进行 TG-DSC 分析。参照 Zhao 等^[19] 的方法并稍作修改, 称取 3~5 mg 的 ι -卡拉胶, 将其在氮气下置于氧化铝坩埚中加热, 温度控制在 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 并以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率进行升温, 对 ι -卡拉胶粉进行同步热分析。

1.2.5.3 分子量及其分布 参考 Hou 等^[20] 的方法稍作修改, 称取 0.03 g 的 ι -卡拉胶加入 5 mL 0.1 mol/L 硝酸钠溶液, 经过超声助溶、过 0.22 μm 滤膜后得到 6 mg/mL 的卡拉胶溶液, 将溶液置于样品瓶中。采用 CTO-20A Waters 1515 凝胶渗透色谱(GPC)分析测定卡拉胶的分子量, 具体测试条件如下: 检测器: 示差折光检测器; 流动相: 含有 0.1 mol/L 硝酸钠的超纯水; 流量: 1 mL/min; 进样体积: 10 μL 。以葡聚糖为标准品。

1.2.5.4 质构分析 参考 Chen 等^[21] 的方法并稍作修改, 制备 3%(w/v) 的 ι -卡拉胶溶液(含 0.2% CaCl_2)。85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅消泡后, 倒入模具, 室温凝胶, 使用 TA-XTplus 质构仪测定凝胶质构特性, 参数设定为: 探头型号 P/36R, 测前/后速度 1 mm/s, 测试速度为 2 mm/s, 形变百分量 30%, 触发力 5.0 g, 两次压缩时间间隔 5 s。

1.3 数据处理

实验数据为三次平行实验的平均值, 用 SPSS 25 进行统计分析, 单因素 ANOVA 检验采用 Duncan 法。结果以平均值 $\pm$ 标准差表示。使用 Origin 2022 对数据分析作图, 结果与分析图中不同字母代表显著性差异($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 KOH-IC 单因素实验

2.1.1 KOH 浓度、碱处理时间、反应温度、料液比对 ι -卡拉胶凝胶强度的影响 图 1A 为不同 KOH 浓度对 ι -卡拉胶凝胶强度的影响。KOH 浓度从 0.05 mol/L 到 0.1 mol/L 时, 凝胶强度增高, 当 KOH 浓度增加到 0.25 mol/L 时, 凝胶强度反而逐渐降低。这是由于碱处理可以促进卡拉胶中 ν -前体向 ι -卡拉胶转化, 使硫酸基团减少, 利于双螺旋结构形成, 使凝胶强度升高, 凝胶强度较大时, 其凝胶结构更加坚固, 抗变形能力越强^[22-23]。随着碱浓度继续提高,

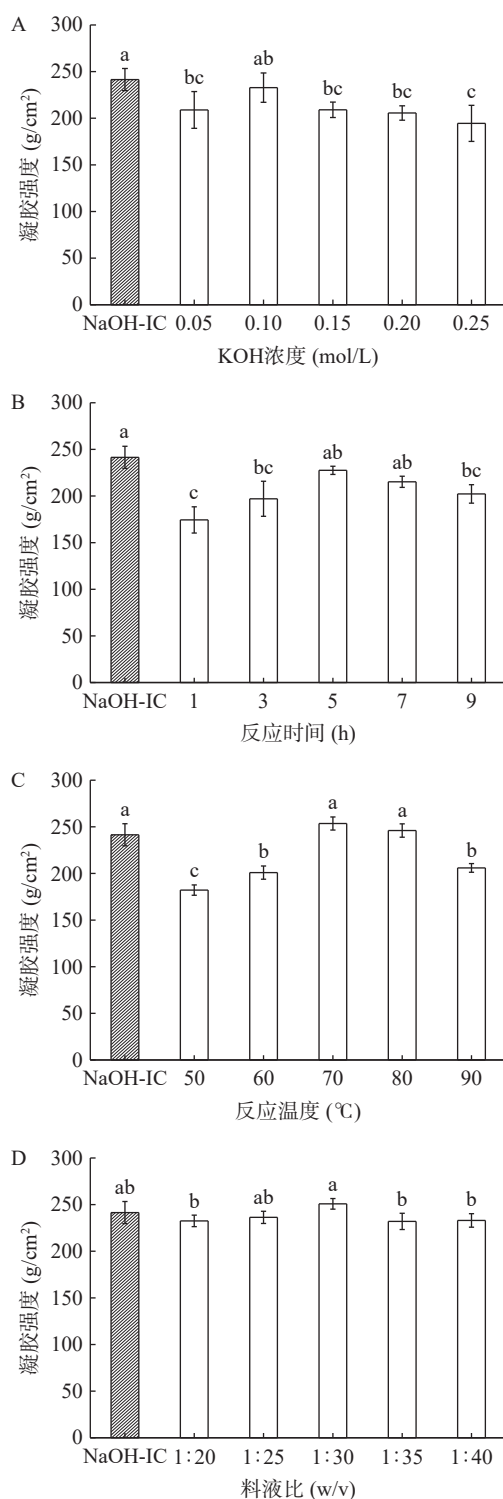


图 1 KOH 浓度、碱处理时间、反应温度、料液比对 ι -卡拉胶凝胶强度的影响

Fig.1 Effects of KOH concentration, alkali treatment time, reaction temperature, and material-liquid ratio on the gel strength of ι -carrageenan

注: 不同字母表示组间差异显著性($P < 0.05$), 图 2~图 5、图 6A 同。

卡拉胶的前体转化已趋近平衡, 因此强度最终趋于平衡^[24], 而碱浓度过高时, 高浓度碱会导致卡拉胶链的断裂, 使强度下降^[25]。因此选择 0.1 mol/L KOH 进行后续实验。

ι -卡拉胶凝胶强度与碱处理时间的关系如图 1B 所示。碱处理时间越长, 对卡拉胶中硫酸根去

除越有利,半乳糖硫酸酯化转化越完全,凝胶强度越高,因此碱处理时间从 1 h 增加到 5 h 时凝胶强度呈增长趋势;但是在 80 °C 下长时间进行碱处理会使卡拉胶降解,其分子间作用力减弱,凝胶强度逐渐减小^[26]。因此最佳碱处理时间为 5 h。

图 1C 为反应温度对 ι -卡拉胶凝胶强度的影响。随着反应温度提高,凝胶强度呈先升高后降低的趋势,在 70 °C 时凝胶强度最高,这可能是由于低温使其反应不充分,而高温又使卡拉胶发生降解;在适宜的温度下能促进卡拉胶硫酸根的脱除和卡拉胶中 3,6-内醚键的生成,利于双螺旋结构生成,使凝胶强度升高^[23-26]。因此选择反应温度为 70 °C。

不同的料液比对 ι -卡拉胶凝胶强度的影响如图 1D。由结果可知料液比在 1:20~1:40(w/v, g/mL)范围内的凝胶强度变化很小,当料液比为 1:30 时凝胶强度达到最大值。实际操作过程中,料液比较低时胶液黏稠难以过滤,但过度增加用水量会使资源浪费以及成本加重。因此选择料液比 1:30 作为最终的条件。

综上所述,当以 KOH 浓度为 0.1 mol/L、碱处理时间 5 h、反应温度为 70 °C 以及料液比为 1:30(w/v, g/mL)作为提取条件时可获得凝胶强度较高的 ι -卡拉胶产品,其凝胶强度为 250.8 g/cm²,与 NaOH-IC 相比不具有显著性差异($P>0.05$),说明此方法在不影响凝胶强度的情况下,在工艺上更环保安全、绿色。

2.2 KOH-IC 与 NaOH-IC 的性质分析及比较

2.2.1 提取工艺对得率的影响 图 2 为 NaOH-IC 与 KOH-IC 的得率结果。由图可知,两者的得率分别为 20.6%±0.6% 和 21.0%±1.5%,不具有显著性差异($P>0.05$)。说明不同提取工艺对得率不存在较大影响。

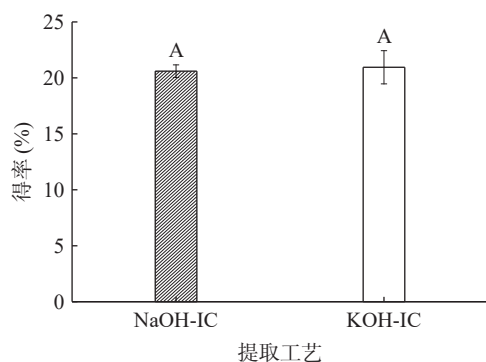


图 2 NaOH-IC 与 KOH-IC 得率
Fig.2 Yield of NaOH-IC and KOH-IC

2.2.2 提取工艺对凝胶强度及硫酸根含量的影响

图 3 为 NaOH-IC 与 KOH-IC 的凝胶强度和硫酸根含量对比图。由图可知,卡拉胶凝胶强度与其硫酸根含量呈负相关。 ι -卡拉胶的硫酸酯基团分别位于 β -D-半乳糖的 C-4 位和 3,6 脱水- α -半乳糖的 C-2 位,较多的硫酸酯基团阻碍了双螺旋的形成,导致其形成

的凝胶强度较低^[27-28]。通过碱处理,使部分硫酸酯基团被脱除,增加了 β -D-半乳糖和 3,6-AG 的规则交替,因此凝胶强度升高;碱处理还可以消除分子链上存在的 ν -卡拉胶在 C-6 位上的扭结,消除其对卡拉胶双螺旋形成的阻碍,利于凝胶的形成^[27]。从结果可得知,均相条件下进行碱提取得到的 KOH-IC 的脱硫酸效果要优于 NaOH-IC,其凝胶强度也较高,但凝胶强度两者不具有显著性差异($P>0.05$)。

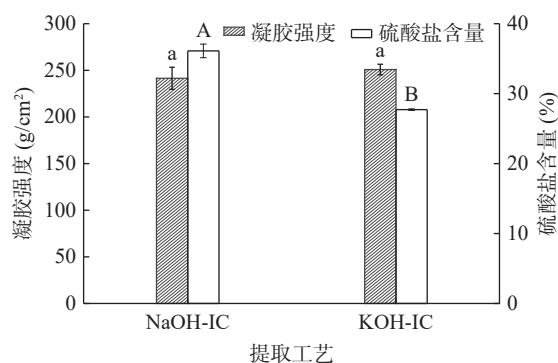


图 3 NaOH-IC 与 KOH-IC 凝胶强度与硫酸根含量
Fig.3 Gel strength and sulfate content of NaOH-IC and KOH-IC

2.2.3 提取工艺对水分及灰分含量的影响 水分及灰分含量作为 ι -卡拉胶重要的理化性质,会在一定程度上影响其质量、储存及销售。灰分为卡拉胶在高温下的降解产物,主要由钾、钠、钙、镁等宏观矿物组成。水分含量则会影响干粉类产品的储存。由图 4 可知, KOH-IC 的水分含量为 8.54%,显著低于 NaOH-IC 的水分含量(10.92%),而灰分含量显著高于 NaOH-IC,灰分含量较高可能是样品中残存的无机成分较多。两种工艺的灰分含量均符合食品安全国家标准(GB 1886.169-2016)中对卡拉胶的要求^[29],在 15%~40% 之间。 ι -卡拉胶水分含量也均小于 14%,与 Chan 等^[17]的研究结果类似。两种提取工艺在水分和灰分含量的结果中都具有显著性差异($P<0.05$)。

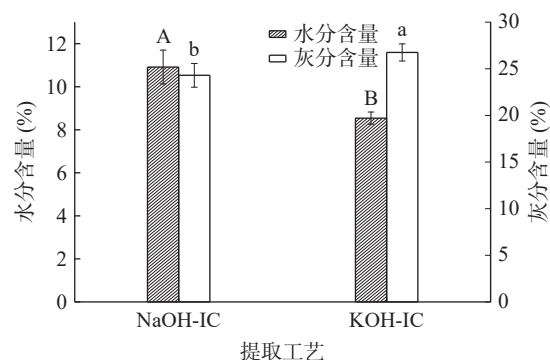


图 4 NaOH-IC 与 KOH-IC 水分及灰分含量
Fig.4 Moisture and ash content of NaOH-IC and KOH-IC

2.2.4 提取工艺对凝固温度和熔化温度的影响 图 5 为 NaOH-IC 与 KOH-IC 的凝固及熔化温度,两者均具有显著性差异($P<0.05$)。卡拉胶凝胶的熔化温度

反映了打破其凝胶网络所需要的能量,凝固温度的大小则会影响到其与其他物质的结合,从而影响到应用性能。由图可知,NaOH-IC 的凝固温度与熔化温度分别为 62.1 °C 和 64.3 °C, KOH-IC 的凝固、熔化温度分别为 58.2 °C、60.5 °C, KOH-IC 的凝固温度与熔化温度均低于 NaOH-IC, 说明 KOH-IC 凝胶网络结构更容易被破坏^[30]。凝固温度降低, 卡拉胶分子链中氢键作用力减弱, 有利于卡拉胶与其他物质复配; 而低熔化温度的卡拉胶可用于制备活性因子的包埋材料^[31], 所包埋的热敏性活性功能物质不易失活。

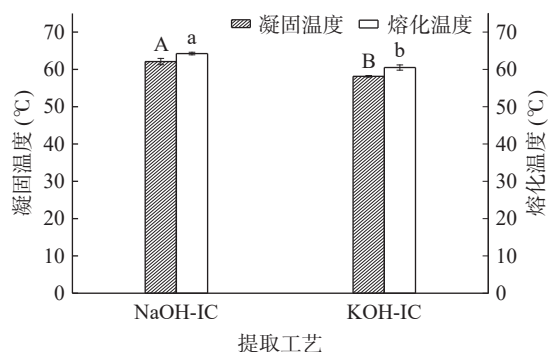


图 5 NaOH-IC 与 KOH-IC 凝固及熔化温度
Fig.5 Gelling and melting temperature of NaOH-IC and KOH-IC

2.2.5 不同条件对粘度及粘温曲线的影响 卡拉胶是无分枝的直链大分子结构, 并且具有聚阴离子性质, 因此卡拉胶溶液具有很高的粘度^[27]。图 6A 是 ι -卡拉胶粘度随着浓度的变化趋势, 在较低浓度时, 两种工艺所得卡拉胶粘度不具有显著性差异 ($P>0.05$)。但当浓度达到 3% 时, NaOH-IC 的粘度开始迅速增大, KOH-IC 粘度变化较缓, 这可能是在提取过程中 KOH-IC 经长时间高温碱处理, 卡拉胶被降解; 并且有研究表明, 硫酸根含量的降低会导致粘度的下降^[32], 其中 KOH-IC 样品的硫酸根含量低于 NaOH-IC 样品, 硫酸基团之间的静电斥力减少, 因此 KOH-IC 表现为较低的粘度。这一结果与硫酸根含量的测定结果相一致。

当添加不同阳离子在卡拉胶中时, 如图 6B, 其粘度增强, 是由于卡拉胶为阴离子多糖, 其硫酸酯基

团带负电, 阳离子使卡拉胶链段之间的硫酸基团静电斥力减小, 促进双螺旋更紧密^[33]。Ca²⁺在卡拉胶结构中起到桥梁作用, 使卡拉胶形成更稳定的网络结构, K⁺则使凝胶网络形成较松散。添加混合 Ca²⁺+K⁺的粘度高于 K⁺, 表明 K⁺和 Ca²⁺之间存在着协同作用^[34]。阳离子对粘度的影响效果为 Ca²⁺>Ca²⁺+K⁺>K⁺。Wang 等^[34]与 Robal 等^[35]探究离子对卡拉胶粘度的影响也有类似的结果。

温度是影响卡拉胶粘度的重要影响因素之一。高温会使分子运动加速, 分子间相互作用减弱, 进而造成分子流动阻力降低。由图 6C 可知, 随着温度的升高, 二者均呈下降趋势。这是由于高温使分子运动加剧, 双螺旋缠绕程度减弱, 分子逐渐舒展为单螺旋体, 使粘度降低^[36]。KOH-IC 在均相碱性反应体系中进行长时间提取, 卡拉胶逐渐被降解, 并且 KOH-IC 的硫酸根含量减少, 硫酸基团之间的静电斥力减少, 因此 KOH-IC 的粘度比 NaOH-IC 低。食品工业中高粘度会增加机械设备要求和损耗, 而低粘度易于加工和与其他材料混合^[37]。综上所述, 低粘度的 KOH-IC 更有利于产品加工。

2.2.6 不同条件对持水能力的影响 卡拉胶凝胶的持水能力是指其凝胶网络对水的束缚能力。 ι -卡拉胶形成凝胶网络空间大, 使凝胶弹性大且包裹水的能力较强, 因此不容易产生泌水现象, 因此采用脱水率来判断其持水能力^[34]。图 7A 可以看出, 卡拉胶凝胶经过了 5 次冻融循环, 随着冻融循环次数的增加, NaOH-IC 与 KOH-IC 的脱水率也呈持续增加的趋势, 在第 3 次至第 5 次的循环中, 其结果具有显著性差异 ($P<0.05$)。因为卡拉胶在冻藏期间水分子会从凝胶中分离出来并形成冰晶, 解冻后冰会再次形成水并从凝胶网络中释放, 同时随着冻融次数的增加, 水的不断释放使卡拉胶凝胶呈海绵状, 脱水率也呈增加趋势^[38]。KOH-IC 的脱水率始终低于 NaOH-IC, 可能是 KOH-IC 硫酸根含量更低, 其双螺旋缠绕更紧密, 分子间作用更紧密, 与水分子的结合能力更强, 即持水能力更强。

图 7B 为添加不同阳离子对 ι -卡拉胶持水能力的影响。由图可知, 随着阳离子的加入, 卡拉胶的凝

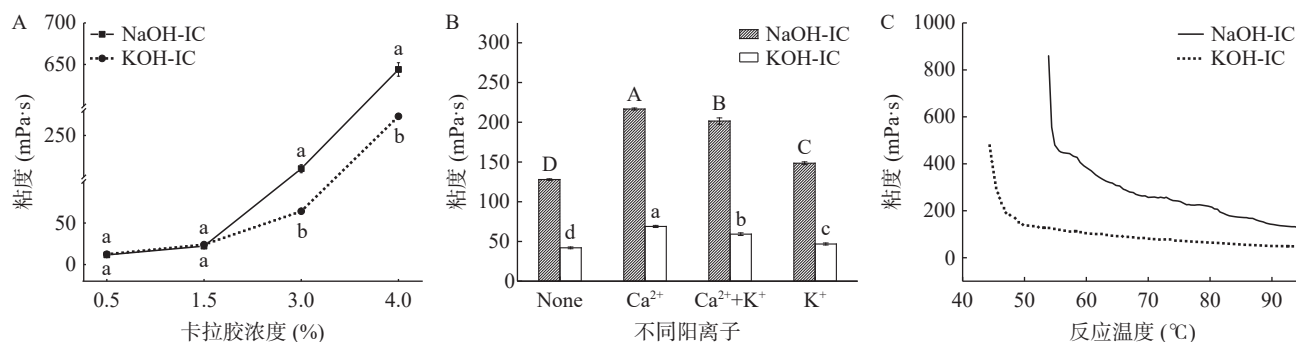


图 6 不同 ι -卡拉胶浓度、不同阳离子、不同温度对 ι -卡拉胶粘度的影响

Fig.6 Effect of different ι -carrageenan concentrations, different cations, and different temperatures on the viscosity of ι -carrageenan
注: 图 B 中不同字母表示在不同阳离子条件下组内具有显著性差异 ($P<0.05$)。

胶脱水率产生了不同程度的增加,阳离子对卡拉胶凝胶脱水率的影响为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Ca}^{2+} + \text{K}^{+} > \text{K}^{+}$ 。因为阳离子的加入会促进卡拉胶中螺旋的聚集,使凝胶与水之间产生相分离,导致凝胶在解冻后水分更容易释放出来^[39]。而二价阳离子更易促使卡拉胶凝胶网络的聚集^[40],因此产生的脱水率也越高。

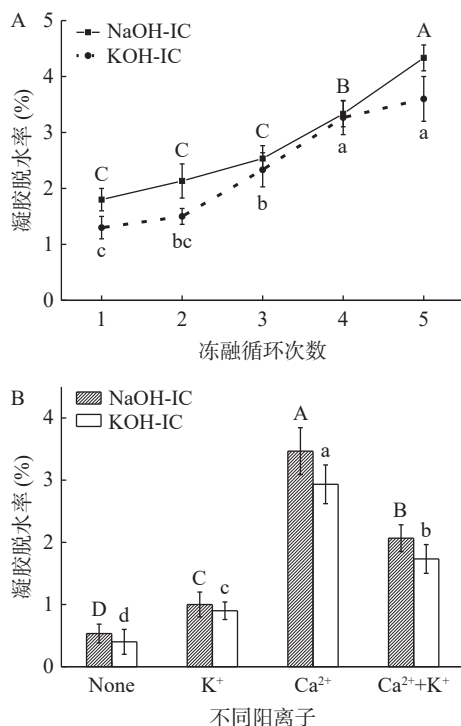


图 7 不同冻融循环次数、不同阳离子对 *ι*-卡拉胶持水能力的影响

Fig.7 Effect of different freeze-thaw times and cations on water holding capacity of *ι*-carrageenan

注:不同字母表示在不同冻融循环次数和不同阳离子条件下组内具有显著性差异($P < 0.05$)。

2.3 KOH-IC 结构表征及比较

2.3.1 红外光谱 图 8 为 NaOH-IC 与 KOH-IC 在 4000~500 cm^{-1} 下的红外光谱图(FT-IR)。由图可以看出所有样品均显示出卡拉胶特征官能团的吸收峰,说明不同提取工艺所得卡拉胶并没有产生结构的改变。其中波数 1250 cm^{-1} 为总硫酸基团的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动^[41],KOH-IC 在 1250 cm^{-1} 处的吸收峰更

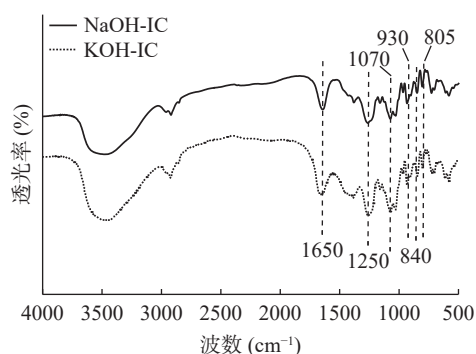


图 8 NaOH-IC 与 KOH-IC 红外光谱

Fig.8 FT-IR of NaOH-IC and KOH-IC

小,说明与 NaOH-IC 相比其对硫酸根的去除效果更好,这一结果也与 *ι*-卡拉胶的硫酸根含量测定结果一致。*ι*-卡拉胶在 840 cm^{-1} 及 805 cm^{-1} 处有两个硫酸基团,分别存在于 C4 位及 C2 位。1070 cm^{-1} 与 930 cm^{-1} 处的吸收峰表示 3,6-脱水半乳糖的 C-O 键^[42]。此外,1650 cm^{-1} 处代表结合水的吸收峰,KOH-IC 在此处的吸收峰强度比 NaOH-IC 更低,这可能与测得的 *ι*-卡拉胶中所含水分含量的不同有关。

2.3.2 热稳定性分析 图 9 为 *ι*-卡拉胶热重分析(TG)及差示量热扫描(DSC)结果。由图 9A 可知,第一阶段位于 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右的失重峰代表水分损失峰,与卡拉胶和水分结合度有关^[43],即表示卡拉胶失去了物理吸附的水分。KOH-IC 的失重更低,说明其对水分的结合能力更强,这一结果与图 7 中 *ι*-卡拉胶的持水能力结果相对应。卡拉胶质量快速变化的第二阶段,为卡拉胶遇热发生剧烈分解,卡拉胶中糖苷键发生断裂及样品存在挥发,结合图 9A DTG 结果可以看出,NaOH-IC 与 KOH-IC 的热分解温度分别为 240 $^{\circ}\text{C}$ 及 275 $^{\circ}\text{C}$,KOH-IC 的热分解温度更高,这可能与 NaOH-IC 中酸化工艺导致其对热不稳定有关。DSC 常用于测定凝胶的热稳定性。由图 9B 可知 NaOH-IC 与 KOH-IC 均有吸热峰和放热峰。吸热峰对应于样品中水的变化^[44]。放热峰的出现是由于卡拉胶分子出现分解,KOH-IC 的热分解温度为 275 $^{\circ}\text{C}$,明显高于 NaOH-IC,说明其热稳定更好,这一结果也与上述 TG 结果相对应。

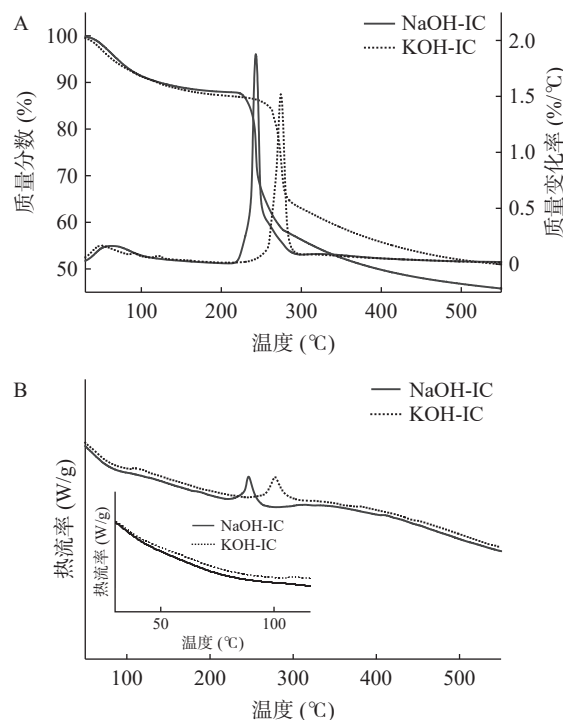


图 9 NaOH-IC 与 KOH-IC 热稳定性

Fig.9 Thermal stability of NaOH-IC and KOH-IC

2.3.3 分子量和分子量分布 图 10 为 *ι*-卡拉胶的分子量及分子量分布结果。由图 10A 可知,不同提取工艺卡拉胶呈现不同的分子量。KOH-IC 的重均分

子量(Mw)低于 NaOH-IC 的 Mw,是由于在长时间高温均相提取条件下造成卡拉胶发生一定程度的降解^[7]。分子量分布指数(Mn/Mw)和图 10B 主要用来判断卡拉胶的多分散程度,若 Mn/Mw 的值更接近 1,说明样品分子大小更为均一,比值大于 1 说明分子量分布越宽,多分散程度越大^[45]。图 10B 中观察得知 NaOH-IC 的分子量分布更宽,可能是由于 NaOH-IC 工艺中的酸化步骤使其分子链断裂,小分子卡拉胶占比更多^[42]。分子量分布与产品的物理机械性能、耐温性能等有关,高分子量和高粘度的卡拉胶难以被吸收和挥发其生物活性,这限制了卡拉胶在工业上的广泛应用^[46],因此 KOH-IC 优于 NaOH-IC。

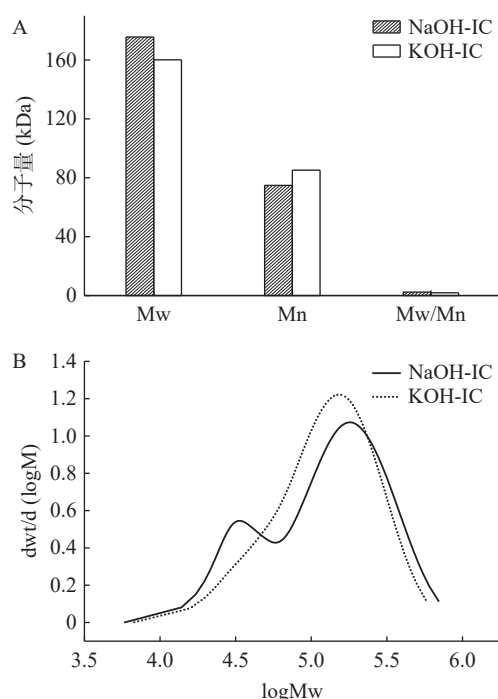


图 10 NaOH-IC 与 KOH-IC 分子量及分子分布
Fig.10 Molecular weight and molecular distribution of NaOH-IC and KOH-IC

2.3.4 质构分析 表 1 为 ι -卡拉胶在 3%(w/v)浓度下的凝胶质构特性,包括硬度、粘性、弹性、咀嚼性、内聚性和回复性。通常在一定范围内凝胶硬度、弹性和粘性等数值越高,表示食品的质构特性越好^[47]。由表可以看出 KOH-IC 与 NaOH-IC 相比整体质构性能良好。其中两种工艺所得卡拉胶的硬度、咀嚼性及粘性具有显著性差异($P<0.05$),这是因为这三种指标都与卡拉胶分子间作用力有关,与 NaOH-IC 相比 KOH-IC 脱硫效果更好,更易形成紧密的双螺旋缠绕,使凝胶网络结构更稳定,因此其硬度、咀嚼性

表 1 NaOH-IC 与 KOH-IC 质构性能

Table 1 Textural properties of NaOH-IC and KOH-IC

样品	硬度 $\times 100$ (g)	弹性(mm)	咀嚼性(N)	粘性	内聚性
NaOH-IC	0.87 $\pm$ 0.068 ^b	0.98 $\pm$ 0.016 ^a	83.51 $\pm$ 6.624 ^b	83.81 $\pm$ 6.522 ^b	0.96 $\pm$ 0.032 ^a
KOH-IC	0.98 $\pm$ 0.021 ^a	0.99 $\pm$ 0.015 ^a	94.08 $\pm$ 3.183 ^a	93.99 $\pm$ 3.004 ^a	0.96 $\pm$ 0.015 ^a

注:不同字母表示在不同质构指标下组间具有显著性差异($P<0.05$)。

及粘性更高。而内聚性及弹性指标不具有显著性差异($P>0.05$)。

3 结论

本研究以凝胶强度为主要评价指标,通过单因素实验确定了提取 KOH-IC 的工艺条件:KOH 浓度 0.1 mol/L,碱处理时间 5 h,反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,料液比 1:30(w/v, g/mL)。此条件下得到的 ι -卡拉胶凝胶强度为 250.8 $\pm$ 5.7 g/cm²,与 NaOH-IC 的凝胶强度相比(247.3 $\pm$ 6.1 g/cm²),两者不具有显著性差异($P>0.05$)。理化性质分析结果表明,KOH-IC 的硫酸根含量和粘度更低,持水能力更强,且阳离子对 ι -卡拉胶凝胶持水能力的影响为 $\text{Ca}^{2+}>\text{Ca}^{2+}+\text{K}^{+}>\text{K}^{+}$;KOH-IC 具有更低的凝固温度和熔化温度;KOH-IC 与 NaOH-IC 相比其整体质构性能良好。通过 FT-IR 结果可知,KOH-IC 与 NaOH-IC 相比没有新的吸收峰生成,说明不同的提取工艺不会导致 ι -卡拉胶结构发生变化;热稳定性的测定也表明 KOH-IC 具有更好的稳定性;两种工艺的分子量测定结果表明 KOH-IC 分子量更低,说明其存在降解,粘度的降低可能与其分子量降低有关。因此,低浓度 KOH 提取 ι -卡拉胶的工艺可获得高凝胶强度、持水能力更强以及质构性能良好和更稳定的 ι -卡拉胶。并且此工艺采用低浓度 KOH 均相提取法,减少了碱的用量;通过通入 CO_2 中和过量碱的方式替代传统提取的反复水洗步骤,从而减少水资源的浪费,绿色环保;因此, ι -卡拉胶低浓度碱均相提取工艺具有减少资源浪费与环

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] ABDULKHALIL 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.
- [2] HUMAYUN S, HOWLADER M, TUVIKENE P R, et al. Biological activity of enzymolysed ι -carrageenan of polydisperse nature[J]. *Food hydrocolloids*, 2024, 149: 109621.
- [3] ELMARHOUM S, MATHIEU S, AKO K, et al. Sulfate groups position determines the ionic selectivity and syneresis properties of carrageenan systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 299: 120166.
- [4] 郭子龙,唐天城,徐寅啸,等.卡拉胶酶的来源、性质、结构与应用研究进展[J]. *生物加工过程*, 2022, 20(5): 476–489. [GUO Z L, TANG T C, XU Y X, et al. Research progress on the source, properties, structure and application of carrageenase[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2022, 20(5): 476–489.]
- [5] YANG D, YANG H. Effects of ethanol on gelation of iota-carrageenan[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 126: 109281.
- [6] 刘亚丽,胡国华,崔荣箱. ι -卡拉胶和 λ -卡拉胶的研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2013(S1): 196–201. [LIU Y L, HU G H, CUI R X. Research progress of ι -carrageenan and λ -carrageenan[J].

China Food Additives, 2013(S1): 196–201.]

[7] JIANG F, LIU Y, XIAO Q, et al. Eco-friendly extraction, structure, and gel properties of ι -carrageenan extracted using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(7): 419.

[8] 侯丽丽. 刺麒麟菜(*Eucheuma spinosum*)提取 ι -卡拉胶的新工艺及流变学特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014. [HOU L L. New process and rheological properties of extraction of ι -carrageenan from *Eucheuma spinosum*[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.]

[9] 张其标. 耳突麒麟菜卡拉胶提取工艺条件的优化选择[J]. 食品科学, 1999(4): 34–36. [ZHANG Q B. Optimal selection of extraction process conditions for carrageenan from *Auriculus monocarpus*[J]. *Food Science*, 1999(4): 34–36.]

[10] MAHIRA S. Extraction of kappa carrageenan from local edible seaweed[D]. Malaysia: Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering University Malaysia Pahang, 2014.

[11] 张佳斌. 江蓠琼脂提取与顺丁烯二酸酐酯化琼脂制备工艺及其应用[D]. 厦门: 集美大学, 2019. [ZHANG J B. Preparation process and application of agar extraction and maleic anhydride esterification agar[D]. Xiamen: Jimei University, 2019.]

[12] FANG J J, JANG F, XU X W, et al. Gelation melioration with synergistic interaction between κ -carrageenan and senna tora gum mixed gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 149: 109574.

[13] 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.

[14] XIAO Q, WANG X, ZHANG J, et al. Pretreatment techniques and green extraction technologies for agar from *Gracilaria lemaneiformis*[J]. *Marine Drugs*, 2021, 19(11): 617.

[15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.4-2016. 食品灰分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [Ntional Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.4-2016. Determination of ash in foods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]

[16] LIU Y, AN D, XIAO Q, et al. A novel κ -carrageenan extracting process with calcium hydroxide and carbon dioxide[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 127: 107507.

[17] CHAN S W, MIRHOSSEINI H, TAIP F S, et al. Comparative study on the physicochemical properties of κ -carrageenan extracted from *Kappaphycus alvarezii* (doty) doty ex Silva in Tawau, Sabah, Malaysia and commercial κ -carrageenans[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(2): 581–588.

[18] YANG Z, YANG H J, YANG H S. Effects of sucrose addition on the rheology and microstructure of κ -carrageenan gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 99: 164–173.

[19] ZHAO T Y, YANG S Q, HU X C, et al. Restraining effect of nitrogen on coal oxidation in different stages: Non-isothermal TG-DSC and EPR research[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30(3): 387–395.

[20] HOU Y J, ZHAO J Y, YIN J Y, et al. Structural properties of *Bletilla striata* polysaccharide and the synergistic gelation of polysaccharide and xanthan gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 142: 108843.

[21] CHEN J, CHEN W T, DUAN F X, et al. The synergistic gelation of okra polysaccharides with kappa-carrageenan and its influence on gel rheology, texture behaviour and microstructures-science[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 425–435.

[22] 邓春梅, 吴祖件, 何兰珍, 等. 碱法预处理琼枝麒麟菜提取卡拉胶的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2017, 38(22): 178–183.

[DENG C M, WU Z J, HE L Z, et al. Optimization of process for extracting carrageenan from Qiongzhi unicorn by alkali pretreatment[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(22): 178–183.]

[23] 戚勃, 李来好, 杨贤庆, 等. 响应曲面法优化麒麟菜卡拉胶碱处理工艺[J]. 南方水产科学, 2011, 7(6): 26–34. [QI B, LI L H, YANG X Q, et al. The response surface method was used to optimize the carrageenine treatment process of Kirin[J]. *South China Fisheries Science*, 2011, 7(6): 26–34.]

[24] 刘雪平, 许加超, 侯丽丽, 等. 低黏度低硫酸基卡拉胶提取方法研究[J]. 农产品加工(学刊), 2013(14): 4–8. [LIU X P, XU J C, HOU L L, et al. Research on extraction method of low-viscosity low-sulfate-based carrageenan[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2013(14): 4–8.]

[25] AZEVEDO G, TORRES M D, SOUSA-PINTO I, et al. Effect of pre-extraction alkali treatment on the chemical structure and gelling properties of extracted hybrid carrageenan from *Chondrus crispus* and *Ahnfeltiopsis devoniensis*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 150–158.

[26] BAHARI A, MOELANTS K, WALLECAN J, et al. Understanding the effect of time, temperature and salts on carrageenan extraction from *Chondrus crispus*[J]. *Algal Research*, 2021, 58: 102371.

[27] 董影影. 氨基酸与金属离子化 ι -卡拉胶相互作用机理研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2019. [DONG Y Y. Study on the interaction mechanism between amino acids and metal ionization ι -carrageenan[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2019.]

[28] MACIEL D J, FERREIRA I L D M. Properties evaluation of polyelectrolyte complex based on iota carrageenan and chitosan in acidic and basic media[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 142–147.

[29] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 1886.169-2016. 食品添加剂卡拉胶[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [Ntional Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 1886.169-2016. Food additive carrageenan[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]

[30] XIAO Q, WENG H, NI H, et al. Physicochemical and gel properties of agar extracted by enzyme and enzyme-assisted methods[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 530–540.

[31] 陈福泉, 陈思, 洪清林, 等. 取代度对戊二酸酯化卡拉胶的凝胶性能的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(12): 238–244. [CHEN F Q, CHEN S, HONG Q L, et al. Effect of degree of substitution on gel properties of glutarilated carrageenan[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(12): 238–244.]

[32] ROMERO J B, VILLANUEVA R D, MONTAÑO M N E. Stability of agar in the seaweed *Gracilaria eucheumatoides* (Gracilariaceae, Rhodophyta) during postharvest storage[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8151–8155.

[33] SHI F, CHANG Y, SHEN J, et al. A comparative investigation of anionic polysaccharides (sulfated fucan, ι -carrageenan, κ -carrageenan, and alginate) on the fabrication, stability, rheology, and digestion of multilayer emulsion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134: 108081.

[34] WANG Y, YUAN C, CUI B, et al. Influence of cations on texture, compressive elastic modulus, sol-gel transition and freeze-thaw properties of kappa-carrageenan gel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 530–535.

[35] ROBAL M, BRENNER T, MATSUKAWA S, et al. Monocationic salts of carrageenans: Preparation and physico-chemical properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 656–667.

- [36] 邓杨桦, 张凯松. 高浓度 iota 卡拉胶溶液的流变性能研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 124-127, 131. [DENG Y H, ZHANG K S. Research on rheological properties of high-concentration iota carrageenan solution[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(19): 124-127, 131.]
- [37] LI J M, NIE S P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 53: 46-61.
- [38] YUAN C, DU L, ZHANG G, et al. Influence of cyclodextrins on texture behavior and freeze-thaw stability of kappa-carrageenan gel[J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 600-605.
- [39] ELFARUK M S, WEN C, CHI C, et al. Effect of salt addition on iota-carrageenan solution properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106491.
- [40] NUNEZ-SANTIAGO M D C, PEREZ-LOPEZ A, ESPINOSA-SOLARES T. Sol-gel transition diagram and theoretical study of κ -carrageenan in the presence of calcium ions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 182: 114867.
- [41] PAULA G A, BENEVIDES N M B, CUNHA A P, et al. Development and characterization of edible films from mixtures of κ -carrageenan, ι -carrageenan, and alginate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 47: 140-145.
- [42] YANG D, GAO S, YANG H. Effects of sucrose addition on the rheology and structure of iota-carrageenan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99: 105317.
- [43] 张红运. 不同提取工艺对大豆种皮多糖结构的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2019. [ZHANG H Y. Effect of different extraction processes on polysaccharide structure of soybean seed coat[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.]
- [44] 张锦中. 海藻多糖植物胶囊囊材配方优化及成膜机理探究[D]. 厦门: 华侨大学, 2019. [ZHANG J Z. Optimization of seaweed polysaccharide vegetable capsule capsule formula and exploration of film-forming mechanism[D]. Xiamen: Huaqiao University, 2019.]
- [45] 向飞. 海藻酸钠作为农药制剂中新型助剂的研究及应用[D]. 海口: 海南大学, 2016. [XIANG F. Research and application of sodium alginate as a new additive in pesticide preparations[D]. Haikou: Hainan University, 2016.]
- [46] HUANG H B, WANG Q, NING Z C, et al. Preparation, antibacterial activity, and structure-activity relationship of low molecular weight κ -carrageenan[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131021.
- [47] ZENDEBOODI F, FARAHNAKY A, GHOLIAN M M. Structural changes and stress relaxation behavior of kappa-carrageenan cold-processed gels: Effects of ultrasonication time and power[J]. *Journal of Texture Studies*, 2019, 50(6): 465-473.