

基于高精度 3D 打印的三文鱼植物基替代物研究

朱益源^{1,2,3}, 徐恩波^{1,2,3,4,5*}, 程 焕^{1,2,3,4,5}, 王文骏^{1,2,3,4,5},
叶兴乾^{1,2,4,5}, 刘东红^{1,2,3,4,5*}

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学长三角智慧绿洲创新中心, 嘉兴 314100;
3. 浙江大学南方果蔬保鲜技术集成科研基地, 杭州 310058; 4. 浙江大学智能食品加工技术与装备国家地方
联合工程实验室, 杭州 310058; 5. 浙江大学馥莉食品研究院, 杭州 310058)

摘 要: **目的** 基于高精度 3D 打印技术研究三文鱼植物基替代物。**方法** 以豌豆分离蛋白(pea protein isolate, PPI)、魔芋胶(konjac gum, KGM)和天然胡萝卜粉为原辅料, 进行精准 3D 复合打印生产模拟三文鱼色泽、质构的植物基替代物。考察不同物料比例对油墨可打印性的影响; 选取有代表性的油墨配方, 对其流变特性、水分分布情况、微观结构进行表征。**结果** PPI 和 KGM 浓度的升高都增强了体系与水结合的能力, 且 PPI 浓度过高时(20%, *m:m*)影响了 KGM 与水结合形成稳定凝胶的能力。PPI15KGM5 配方可形成致密的网格结构, 增强了体系的稳定性, 拥有良好的剪切恢复特性, 有利于 3D 打印; 而 PPI20KGM3 配方具有更好的机械性能和结构强度, 但是由于 PPI 浓度过高影响 KGM 形成稳定凝胶结构, 其剪切恢复特性较差。流变学参数 η 、 τ_y 、 G' 、屈服应变及剪切恢复特性对油墨 3D 打印过程影响显著。**结论** 通过调整 3D 打印精细化程度(350 μm 和 500 μm)和模型填充度, 生产了具有差异化质构的高蛋白含量(15%, *m:m*)产品。其中, 部分产品的粘性和弹性与真实三文鱼类似, 这为开发 3D 打印生产植物基替代物提供了新的视角。

关键词: 豌豆蛋白; 魔芋胶; 3D 打印; 质构; 植物基; 替代物

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2023.11.019

Study on plant-based salmon substitutes based on high precision 3D printing

ZHU Yi-Yuan^{1,2,3}, XU En-Bo^{1,2,3,4,5*}, CHENG Huan^{1,2,3,4,5}, WANG Wen-Jun^{1,2,3,4,5},
YE Xing-Qian^{1,2,4,5}, LIU Dong-Hong^{1,2,3,4,5*}

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Innovation Center of Yangtze River Delta, Zhejiang University, Jiaxing 314100, China; 3. Integrated Research Base of Southern Fruit and Vegetable Preservation Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. National-Local Joint Engineering Laboratory of Intelligent Food Technology and Equipment, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 5. Fuli Institute of Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

ABSTRACT: Objective To study plant-based salmon substitutes based on high precision 3D printing technology.

Methods Using pea protein isolate (PPI), konjac gum (KGM) and natural carrot powder as raw and auxiliary materials, precise 3D composite printing was performed to produce plant-based substitutes simulating the color and texture of salmon. The influence of different material ratio on printability of ink were investigated. Selecting representative ink

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1101800)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFF1101800)

*通信作者: 徐恩波, 副研究员, 主要研究方向为食品结构调控及 3D 打印先进加工。E-mail: enboxu@zju.edu.cn

刘东红, 教授, 主要研究方向为食品柔性智能制造与装备平台。E-mail: dhliu@zju.edu.cn

*Corresponding author: XU En-Bo, Associate Professor, College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, No.866, Yuhangtang Road, Hangzhou 310058, China. E-mail: enboxu@zju.edu.cn

LIU Dong-Hong, Professor, College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, No.866, Yuhangtang Road, Hangzhou 310058, China. E-mail: dhliu@zju.edu.cn

formula, its rheological properties, water distribution, microstructure were characterized. **Results** The increase of the concentration of PPI and KGM enhanced the ability of the system to bind with water, and the high concentration of PPI (20%, *m:m*) affected the ability of KGM to bind with water to form stable gel. PPI15KGM5 formula could form a dense grid structure, enhance the stability of the system, had good shear recovery characteristics, and conducive to 3D printing; the PPI20KGM3 formula had better mechanical properties and structural strength, but its shear recovery property was poor due to the high PPI concentration affecting the formation of stable gel structure of KGM. Rheological parameters η , τ_y , G' , yield strain and shear recovery characteristics had significant effects on ink 3D printing process. **Conclusion** By adjusting the 3D printing precision (350 μm nd 500 μm) and model filling degree, the products with differentiated texture and high protein content (15%, *m:m*) can be produced. The viscosity and elasticity of some products are similar to that of real salmon, which provides a new perspective for the development of 3D printing and production of plant-based substitutes.

KEY WORDS: pea protein; konjacgum; 3D printing; texture; plant-based; analogs

0 引言

以三文鱼(*Oncorhynchus*)为代表的海洋鱼类, 风味鲜美, 富含多种蛋白质和微量元素, 同时含有大量 ω -3 不饱和脂肪酸和二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA), 有助于预防心血管疾病与精神障碍^[1]。从 1990 年到 2018 年, 全球鱼类总消费量增长了 122%^[2], 但是过度捕捞及石油泄漏、白色污染、重金属泄露、核废水污染等问题严重阻碍了传统渔业的可持续发展^[3-5]。考虑到整鱼利用率低、未来肉类供给压力大、素食主义需求及动物伦理等因素, 一场关于植物基海鲜替代物的食品革命已然兴起。

目前已经报道了许多基于多糖模仿三文鱼片外观的植物基肉的研究, 但是这些水胶体产品存在两个问题: 其一是蛋白质含量低、提供的营养物质少, 如 WANG 等^[6]生产的三文鱼替代物蛋白含量仅为 4%或 8% (*w/w*); 且蛋白质烹饪过程受热变性的质构未知^[7]; 其二是基于挤压成型的鱼片类似物蛋白质含量虽高, 但是离真实鱼肉的结构和质构仍有差距^[8]。3D 打印作为一种从微观到宏观结构的跨尺度功能制造技术, 具有很大的食品应用潜力, 可以克服上述关于结构、质构及烹饪过程的限制, 并且可以对打印墨水的成分进行调控, 实现精准营养与控制^[9-10]。然而, 对于当前的食品 3D 打印, 以 1 mm 直径以下的喷头生产植物蛋白基类似物仍然是一种挑战, 喷头直径过小会导致物料堵塞、打印断条等问题, 影响产品打印效果^[11]。例如, TAY 等^[7]生产的 3D 打印三文鱼替代物中, 用于挤出豌豆蛋白基油墨的喷头直径为 1.5 mm; KIM 等^[12]使用同轴打印生产的蟹棒替代物中, 用于挤出的喷头直径分别为 1.6 和 1 mm。而人类在咀嚼时, 口腔黏膜中的味觉受体直径为 18~30 μm ^[13], 且鱼类肌纤维的直径为 20~100 μm ^[14], 能提供独特咀嚼感和纤维感。因此, 提高 3D 打印精度, 有助于对三文鱼替代物的微观结构和宏观质构进行仿真调控。

豌豆被认为是一种非过敏性、绿色环保且可持续的“绿色”蛋白质来源^[15], 尤其是富含赖氨酸的豌豆蛋白, 可以促进肌肉生长, 且不含过敏原, 已被认为是开发替代肉制品的宝贵原料^[16]。豌豆分离蛋白(pea protein isolate, PPI)是经过低温碱提的高纯度豌豆蛋白, 溶解度良好, 但是凝胶性和热稳定性较差^[17]。PPI 溶解度高、不易凝胶的特性有利于以豌豆蛋白为主要成分的高蛋白、优质营养的植物基三文鱼替代物开发。研究表明, 当多糖被添加到蛋白质基的原料中时, 合适的浓度可对混合物质地产生显著的改善作用^[18]。此外, 蛋白质-多糖的相互作用在很大程度上决定了食品的溶解度、粘弹性、界面行为和稳定性^[19-20]。魔芋胶(konjac gum, KGM)是一种存在于魔芋植物块茎中的高分子量水溶性非离子异糖, 不溶性膳食纤维含量高, 可以减少热量摄入, 降低结肠癌的发病率^[21]。它可以通过插入蛋白质凝胶网络的空隙, 与蛋白质相互作用来保持凝胶系统稳定性, 有助于维持蛋白质的二级结构, 增强凝胶强度和持水能力^[22]。同时果蔬粉也作为一种营养及颜色的改善剂被用于 3D 打印^[23]。基于此, 本研究将以 PPI、KGM 和胡萝卜粉为原辅料, 使用 350 μm 的打印喷头生产三文鱼替代物, 并考察不同物料比例对油墨可打印性的影响; 选取有代表性的油墨配方, 对其流变特性、水分分布情况、微观结构进行表征; 阐释可打印性与物料特性之间的关系, 最终基于最优配方完成高精度、高蛋白含量的 3D 打印豌豆蛋白基三文鱼替代物开发, 为开发 3D 打印生产植物基替代物提供了新的视角。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原产地智利的三文鱼排(*Oncorhynchus*)购于盒马生鲜, 并在-20℃下冷冻保存。

豌豆分离蛋白(90%)、魔芋胶(黏度 ≥ 15000 mPa·s)(上海源叶生物科技有限公司); 胡萝卜粉(过 150 目筛)、橘黄

色色素(广西聚力恒生物科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

BP6601 型 3D 打印机(苏州永沁泉智能设备有限公司); MCR302e 型流变仪(奥地利安东帕有限公司); HCP-2 型临界干燥仪、SU-8010 型扫描电镜(日本 Hitachi 公司); NMI20-015V-I 型低场核磁共振仪(苏州纽迈分析仪器股份有限公司); Universal TA 质构仪(上海腾拔仪器科技有限公司); HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 打印油墨的制备

为了获得稳定均一打印墨水且避免加热对体系的影响, 先将 PPI 和 KGM 充分混匀(5 min), 随后加入 25°C 的去离子水搅拌 30 min。随后, 将胡萝卜粉加入 PPI/KGM 混合物中, 搅拌 30 min 直至形成质地均匀的油墨。在本研究中, 根据预实验的结果控制胡萝卜粉的浓度为 15% (*m:m*), 调整 PPI 和 KGM 的浓度对油墨的可打印性进行评价, 观察油墨从 350 μm 的 3D 打印喷头挤出时的现象。其中, PPI 的浓度范围为 5%~20% (*m:m*)、KGM 的浓度为 1%~5% (*m:m*), 选取的有代表性的配方设计如表 1 所示。

表 1 不同 3D 打印油墨配方的组分情况(%*, m:m*)

Table 1 Composition of different 3D printing ink formulations (%*, m:m*)

配方	PPI	KGM	冻干胡萝卜粉
PPI5KGM5	5	5	15
PPI15KGM5	15	5	15
PPI20KGM1	20	1	15
PPI20KGM3	20	3	15
PPI20KGM5	20	5	15

3D 打印配方使用 PPI15KGM5, 配制方法同上。待油墨状态稳定后加入不同浓度的 0.1% (*m:m*)橘黄色色素, 搅拌 30 min 使混合均匀后, 在 4°C 下以 4000 r/s 离心 5 min, 以排除搅拌过程凝胶内部引入的气泡, 避免对打印性能造成影响。

1.3.2 可打印性评价

3D 打印使用活塞挤出式送料平台, 所有打印实验皆在室温下进行。对于所有油墨配方, 选用 5 mL 的料筒和 350 μm 的喷头, 装料完成后, 固定挤出速度为 0.2 mL/min, 挤出 30 s, 观察并记录其可打印性。

选用 5 mL 的料筒和 200、350、500 μm 以及 1.2 mm 的喷头, 在合适的打印参数(表 2)下打印三维成型性评价打印模型, 三维成型性评价打印模型参数为: 长度 20 mm, 宽度 10 mm, 间距 1 \times 1 mm, 层高为 10; 1.2 mm 喷头由于喷头直径过大, 将间距修改为 2 \times 2 mm。

表 2 不同喷头直径的 3D 打印参数设置

Table 2 3D printing parameter settings of different nozzle diameters

喷头直径 / μm	挤出速度 /(mL/min)	喷头移动速度 /(mm/s)	打印高度 /mm
200	0.20	9	0.25
350	0.15	9	0.40
500	0.20	9	0.60
1200	0.60	9	1.50

通过打印 2 cm \times 1 cm \times 1 cm 的立方体, 使用 slic3r 软件调整其填充率(40%、50%、60%、70%)并进行切片打印, 分别使用 350 μm 和 500 μm 的喷头进行打印, 观察打印产品结构是否出现坍塌、变形等情况, 以研究打印精度(喷头直径)和模型填充度对 3D 打印产品结构稳定性的影响。

1.3.3 水分分布测定

使用低场核磁共振(low field-nuclear magnetic resonance, LF-NMR)仪进行不同样品的水分分布测定。分别取 20 g 样品, 使用保鲜膜包裹放入 40 mm 玻璃管中, 插入分析仪, 设定磁场强度为 0.5 T, 质子共振频率为 20 MHz, 磁场温度 32°C。采用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列分析样品, 参数设置如下: 采样频率 100 kHz, 采样点数 200026, 90 度脉宽 6 μs , 180 度脉宽 13.04 μs , 回波时间 1 ms, 回波个数 2000, 累加次数为 4。使用 MultiExp Inv Analysis 4.09 软件进行反演与分析。

1.3.4 扫描电镜观察

样品在-80°C 下冷冻 12 h 后进行冻干, 冻干完成后将样品切开并固定在导电胶上, 喷金后使用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察其内部结构。

1.3.5 流变性能测试

流变测试均选用直径为 25 mm 的平板平台, 固定平板间隙为 1 mm 进行测试。

(1)黏度测试

温度设定为 25°C, 剪切速率变化范围为 1~1000 s^{-1} , 以获得黏度 η 与剪切速率的变化曲线, 对样品的剪切稀化特性进行考察。

(2)应力扫描

温度设定为 25°C, 固定角频率为 10 rad/s, 剪切应变变化范围为 0.01%~100%, 获得样品在线性黏弹区终点的屈服强度, 为后续的频率扫描和温度扫描提供指导。

(3)温度扫描

剪切应变设置为 0.1%, 固定频率为 1 Hz, 温度的变化范围为 25~80°C, 获得样品剪切模量 G^* 随温度变化的曲线, 以考察温度对油墨打印性能的影响, 并分析该温度区间的凝胶化过程。

(4)触变性测试

温度设定为 25°C, 先让样品在 1 s^{-1} 的剪切速率下预剪切 20 s 后开始测量。

使用旋转模式的三段触变实验^[24]对样品剪切后的黏度恢复情况进行表征: 首先在 1 s^{-1} 的剪切速率下剪切 300 s,

以模拟挤出前样品的静止状态;接着在 100 s^{-1} 的剪切速率下快速剪切 180 s ,以模拟样品由喷头挤出时受到的剪切作用;最后再使用 1 s^{-1} 的剪切速率剪切 300 s ,模拟打印后样品的结构恢复过程,并分析体系的剪切恢复特性^[25]。剪切恢复按照公式(1)计算:

$$\text{剪切恢复}=\eta_3/\eta_1\times 100\% \quad (1)$$

其中, η_1 为第一段剪切时的黏度平均值, Pa; η_3 为第三段剪切时的黏度平均值, Pa。

1.3.6 质构的测定

通过流动自来水对三文鱼排进行解冻,恢复至室温约 30 min 后,沿鱼排顺肌纤维纤维切下尺寸一致的样品($2\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$)与 1.3.1 中打印完成的不同打印精度与模型填充度的立方体($2\times 1\times 1\text{ cm}$)进行质地剖面分析(texture profile analysis, TPA)测试。实验条件为:两次循环压缩 30% ,触发力 8 gf ,探头移动速度为 1 mm/s 。每组设置 3 组及以上平行测试。

TPA 测试的主要参数有硬度、粘性、弹性与咀嚼性。其中,硬度(压缩样品所需的最大力)、弹性(去除形变力后样品恢复其原始形态的能力)和回复性(样品在第一次压缩时的回弹能力)直接由所得到的 TPA 曲线确定,而胶着性($A_2/A_1\times$ 硬度,将半固态样品分解到稳定吞咽状态所需的力)和咀嚼性($A_2/A_1\times$ 硬度 \times 弹性,固体样品咀嚼到稳定吞咽状态所需的功)根据力-时间曲线计算^[26]。其中 A_1 是第一次下压过程的力-时间曲线, A_2 是第二次下压过程的力-时间曲线。

1.4 数据处理

数据分析使用 IBM SPSS Statistics 20 软件,结果使用平均值 \pm 标准偏差表示, $P<0.05$ 表示有显著性差异,图形绘制使用 Origin 2018 进行。

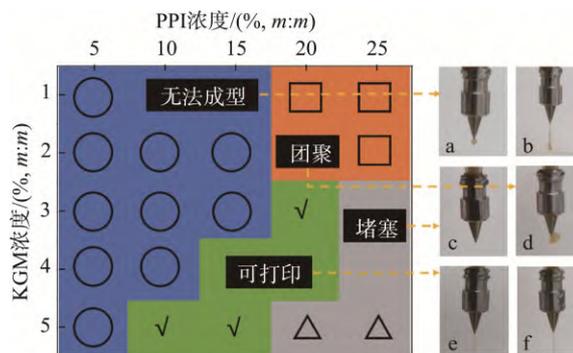
2 结果与分析

2.1 油墨配方可打印性评价

由于 PPI 在水中具有高溶解度且凝胶性相对较弱,在浓度为 $14\%\sim 17\%$ ($m:m$)才能形成弱凝胶^[27],而 KGM 对水亲和力强,通过氢键、瞬间偶极作用等与水结合,溶解过程中发生溶胀并最终形成凝胶^[28]。因此,向 PPI 中添加 KGM 能增强体系凝胶特性,便于 3D 打印。另外,添加胡萝卜粉以提高体系固形物含量、丰富营养元素并改善产品的感官特性。

为了筛选拥有最优打印性能的油墨配方,本研究配制了不同 PPI 和 KGM 浓度的油墨配方,并考察其可打印性,不同油墨配方的 3D 打印情况见图 1。食品 3D 打印的成功实现主要包括两个步骤:挤出过程物料在料筒内规则流动并顺利挤出;挤出后凝胶结构拥有足够的机械强度已保证其成型性^[29]。对于可打印性的初步检验,即可以从喷头连续挤出均匀的细丝(图 1e 和图 1f),而不是无法成型(图 1a 和图 1b)、堵塞(图 1c)或团聚(图 1d)。如图 1 所示,在蓝色的无法成型区域的油墨配方表现出一种偏液态流体的性

能,油墨在喷头处汇聚并形成了不规则的打印细丝,这是因为油墨中固形物含量低或者凝胶性不足导致的 η 过低而无法成型^[30];在橘黄色的区域的油墨配方可以在喷头处大量团聚,这可能是油墨在挤出过程所受应力较大,导致挤出后体系有快速恢复稳态的趋向,从而形成团聚^[31];在灰色区域,油墨中固形物含量较高,从而导致材料流动性差或者 η 较高,在喷头处形成了堵塞^[32]。因此,为了研究造成不同配方可打印性差异的原因及 PPI 和 KGM 浓度对油墨可打印性的影响,选取了不同区域(无法成型: PPI5KGM5; 团聚: PPI20KGM1; 可打印: PPI15KGM5 与 PPI20KGM3; 堵塞: PPI20KGM5)有代表性的 5 组油墨配方进一步研究。



注: a~b: 无法成型; c: 堵塞喷头; d: 喷头处团聚; e~f: 可打印。

图 1 不同油墨配方的 3D 打印情况分析

Fig.1 Analysis of 3D printing of different ink formulations

2.2 油墨配方的水分分布研究

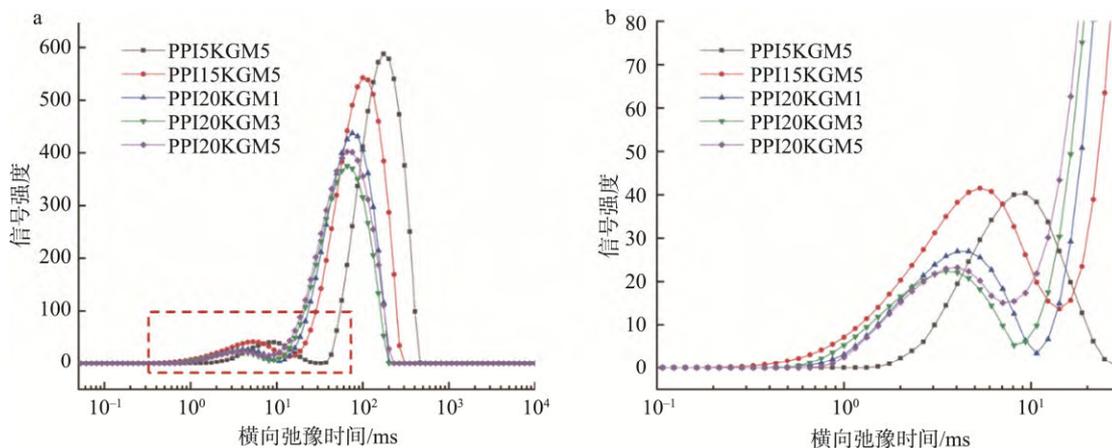
作为油墨中最主要的成分,水的结合状态和分布情况反映了油墨内部结构的稳定性^[33]。所有的油墨配方都有两个信号峰,其中第一次弛豫时间的峰(T_{21})范围在 $3\sim 8\text{ ms}$,第二次弛豫时间的峰(T_{22})范围在 $65\sim 200\text{ ms}$,具体的弛豫数据与反演图像如表 3 和图 2 所示。从 T_{22} 信号强度来看,当 KGM 浓度为 5% ($m:m$)时,随着 PPI 浓度的上升, T_{22} 持续左移变小,说明 PPI 的添加使得油墨体系内部的固形物与水分结合地更加紧密^[34]; PPI20KGM3 的峰面积最小,说明该配方结合水的能力最强,形成的凝胶结构会更加稳定^[35]。从 T_{21} 信号强度来看,当 PPI 浓度 $\leq 15\%$ ($m:m$)时, KGM 吸水能力更强,结合水主要是通过 KGM 结合方式存在;而当 PPI 浓度为 20% ($m:m$)时,结合水主要与 PPI 相结合,且在 $1\%\sim 5\%$ ($m:m$)范围内 KGM 浓度对于该部分水的结合强度影响较小。

对于水分结合和分布情况与可打印性之间的关系: PPI5KGM5 结合水的能力最弱,自由水($T_{22}>100\text{ ms}$ 时为自由水)含量过高导致油墨无法成型^[36](图 1a 和图 1b); PPI15KGM5 的 T_{21} 信号峰面积占比最高(7.94%),说明该配方中结合水的比例最高,拥有相对稳定的凝胶结构;但是, PPI 浓度为 20% ($m:m$)的 3 种配方结合水能力差别较小,且 PPI20KGM3 和 PPI20KGM5 的各项数据均无显著性差异(表 3),因此影响其可打印性的因素还需进一步分析。

表 3 不同油墨配方的 LF-NMR 弛豫时间反演数据($n=3$)
Table 3 LF-NMR relaxation time inversion data for different ink formulations ($n=3$)

配方	T_{21}/ms	峰比例 1/%	T_{22}/ms	峰比例 2/%
PPI5KGM5	8.52 ± 0.70^a	6.42 ± 0.05^b	174.75 ± 0.00^a	93.58 ± 0.05^b
PPI15KGM5	5.34 ± 0.00^b	7.94 ± 0.31^a	104.99 ± 8.65^b	92.06 ± 0.31^c
PPI20KGM1	4.44 ± 0.35^c	5.76 ± 0.49^{bc}	75.65 ± 0.00^c	94.24 ± 0.49^{ab}
PPI20KGM3	3.51 ± 0.00^d	5.80 ± 0.52^{bc}	65.79 ± 0.00^d	94.20 ± 0.52^{ab}
PPI20KGM5	3.86 ± 0.30^{cd}	5.20 ± 1.07^c	65.79 ± 0.00^d	94.80 ± 1.08^a

注: 同列不同小写字母表示组间差异显著, $P < 0.05$ 。



注: 图 2b 为图 2a 中红色框内的放大图。

图 2 不同油墨配方的 LF-NMR 弛豫时间反演图像

Fig.2 LF-NMR relaxation time inversion images for different ink formulations

2.3 油墨配方的微观结构观察

图 3 展示了不同放大倍数(50、200、500 倍)下不同油墨配方的微观结构。KGM 作为非离子型亲水胶体, 通过非共价的方式与 PPI 相结合, 主要包括疏水相互作用和氢键^[37]。且由于 PPI 在常温下无法形成凝胶, 需要当浓度达到 14%~17% ($m:m$) 时才可以形成弱凝胶^[15]。因此, 在 PPI5KGM5 中, KGM 形成了主要的凝胶结构, 为胡萝卜粉和 PPI 颗粒提供了支撑, 但是其整体凝胶网格结构相对较为松散, 这可能是其无法打印成型(图 1a 和图 1b)的原因。而随着 PPI 浓度的增加, 凝胶的网格结构变得更为紧密(PPI15KGM5), 这是因为 PPI 和 KGM 通过氢键相交联形成了更致密的凝胶, 从而稳定其三维结构^[38-39]。

但是, 在 PPI20KGM1 中, 1% ($m:m$) 的 KGM 无法形成稳定的网格结构, 油墨体系大部分由 PPI 和胡萝卜粉的团聚物组成, 这种结构十分不稳定, 可能是导致该配方在喷头处团聚(图 1d)的重要原因^[40]; PPI20KGM3 形成的凝胶网格相对较为规则, 为大颗粒提供了支撑, 但是结构中存在搅拌过程进入的气泡, 会对打印性造成影响^[25]; 而 PPI20KGM5 中, 随着 KGM 浓度升高, 并没有形成更加稳定规则的凝胶, 整个油墨体系变得更加无序、混乱^[41], 且固形物含量较高(40%, $m:m$) 在挤出过程会导致喷头堵塞。

2.4 油墨配方的流变学性质研究

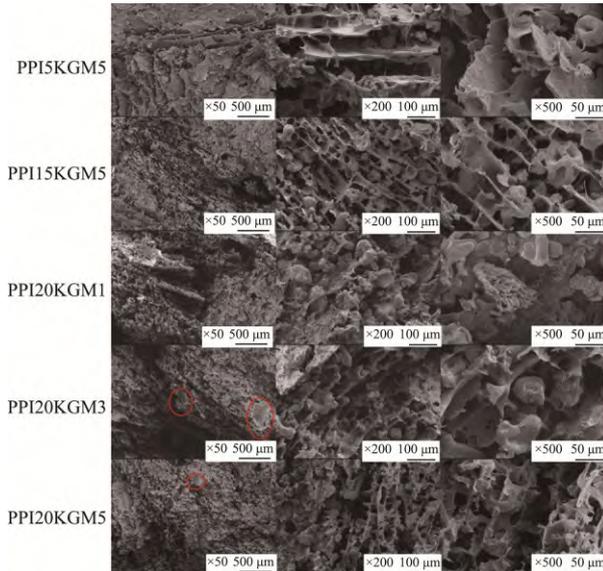
2.4.1 油墨配方的剪切稀化特性

在挤出式 3D 打印过程中, 油墨在通过极细的喷头时会受到高剪切作用, 只有具有剪切稀化特性的打印材料才能顺利挤出^[42]。其中, 剪切稀化是黏弹性流体的典型性质, 即流体黏度 η 随着剪切应力的增大而下降的现象^[9]。如图 4a 所示, 所有油墨配方的 η 均随着剪切速率的升高而降低, 这可能是剪切过程中聚合物分子间的缠结作用被破坏, 导致聚合物分子平行于剪切方向伸展并排列, 呈现出剪切稀化特性。其中, η 越高, 分子缠结越严重、流动性越差, 相对来说结构稳定性更强^[43]。PPI20KGM 由于过高的 η 而堵塞喷头, 而 PPI5KGM5 由于流动性过强而无法成型^[44]。通过对黏度-剪切速率曲线进行分析, 油墨的 η 与 PPI 和 KGM 浓度均有显著的正相关性, 这可能是体系内固形物含量增加和 KGM 形成凝胶结构导致 η 上升。同时, 对 PPI15KGM5 与 PPI20KGM1 进行对比可以发现, 尽管 PPI15KGM5 的固形物含量(35%, $m:m$) 低于 PPI20KGM1 (36%, $m:m$), 但是其在剪切速率变化范围内, η 是高于 PPI20KGM1 的, 这可能是因为高浓度 KGM 形成的致密网格结构(图 3)。

2.4.2 油墨配方的应力扫描分析

在流变学中, 线性黏弹区是随着剪切强度增加, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 基本保持不变的一段范围区间。在此范围内材料发生弹性形变, 应力移除后可以恢复到原始

状态^[42]。应力扫描不仅可以获取材料的线性黏弹区,还可以确定材料的流动应力(τ_f)和屈服应力(τ_y)。其中, τ_f 是应力扫描 $G'=G''$ 时,材料所受到的应力值,可以表征材料发生流动时所需的力; τ_y 是材料线性黏弹区边界的 G' 值,可以表征材料的结构强度^[42]。



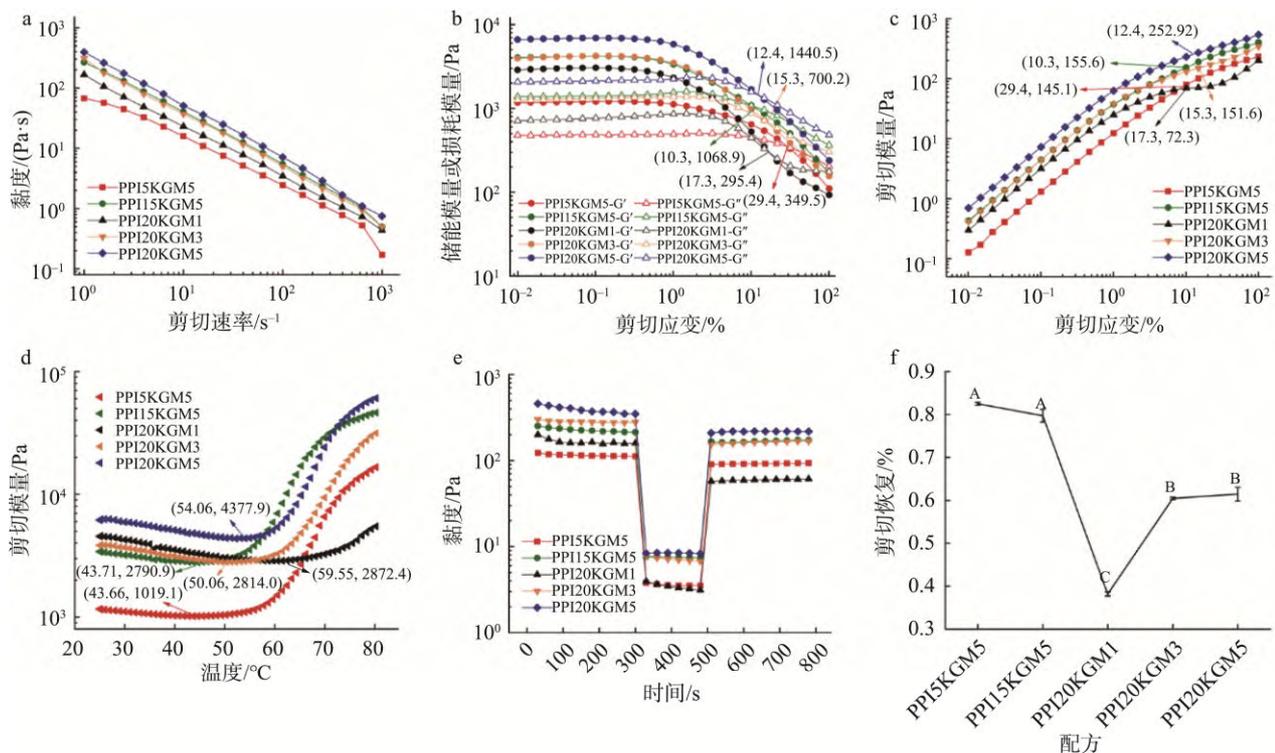
注:红圈标出为油墨配制过程中混入的气泡,影响打印连续性。

图3 不同放大倍数的油墨配方微观结构观察

Fig.3 Observation on microstructure of ink formulations with different magnification

油墨的屈服应变和该状态下的 $G'=G''$ 值(图 4b)及 τ_f 值(图 4c)已标出。可以注意到,发生流动时,PPI5KGM5、PPI15KGM5、PPI20KGM3、PPI15KGM5 和 PPI20KGM5 的 G' 依次增大,结构强度更高,这与黏度测试的结果是匹配的,其中 PPI20KGM1 的 G' 和 τ_f 是所有油墨配方中最低的,造成这种现象的原因可能是:KGM 浓度过低,无法使油墨体系形成稳定的凝胶结构(图 3),且常温下 PPI 形成凝胶的能力弱,导致其聚合物分子处于无序状态,稳定性较差,并最终在喷头处团聚^[44]。另外,值得注意的是,尽管 PPI15KGM5 和 PPI20KGM3 的 τ_f 值非常接近,但是 PPI15KGM5 的形变量(10.3%)显著低于 PPI20KGM3 (15.3%),这说明 PPI15KGM5 拥有更稳定的结构^[30],即致密的网格状凝胶结构。

PPI5KGM5、PPI15KGM5、PPI20KGM1、PPI20KGM3 和 PPI20KGM5 的 τ_y 分别为:1204.8、4196.2、3055.4、4221.1 和 6895.2 Pa。油墨的 τ_y 和 PPI/KGM 浓度存在明显正相关性:其中,PPI20KGM5 的 τ_y 过高,结构强度大导致其无法从 350 μm 的喷头挤出;PPI5KGM5 的 τ_y 过低,其结构不稳定容易崩坏,无法进行 3D 打印^[45]。PPI15KGM5 和 PPI20KGM3 的 τ_y 值极为接近,结构强度相似,其接近的 η 、 τ_f 值说明两种配方在力学性能上有一定相似,这是油墨可以均匀挤出成丝的原因^[25]。



注: a: 黏度测试; b~c: 应力扫描; d: 温度扫描; e: 触变性测试; f 图中不同大写字母表示组间差异显著, $P < 0.05$ 。

图4 不同油墨配方的流变学(a-e)和剪切恢复特性(f)分析

Fig.4 Rheological (a-e) and shear recovery properties (f) analysis of different ink formulations

2.4.3 油墨配方的温度扫描分析

温度扫描的结果如图 4d 所示, 所有油墨配方 G^* 最低时的温度已在图中标出。其中, 剪切模量 G^* 可以表征材料抵抗剪切应变的能力, 剪切模量越大, 材料的刚性越强, G^* 越小越容易从喷头挤出^[30]。除了 PPI20KGM1 外, 所有样品均在 60~70°C 升温过程中 G^* 显著上升, 这是因为该温度段 KGM 受热形成热不可逆凝胶导致其结构强度上升^[46]。因此, 如果使用加温料筒对本研究的油墨进行 3D 打印时, 应当低于 60°C 以防止形成热不可逆凝胶影响打印性能; 并且可以根据油墨 G^* 最低时的温度对料筒进行加温以增强挤出性, 并对打印平台进行控温以增强打印后的结构稳定性。类似的增强打印性方法还有微波加热^[47]、喷洒盐溶液^[48]等。

更值得关注的是, PPI15KGM5 的凝胶化过程快于 PPI20KGM5, 且在 60~70°C 范围内, PPI15KGM5 的 G^* 大于 PPI20KGM5。这可能是 PPI 浓度的增加导致 KGM 与水的接触变少, 难以形成稳定结构的凝胶^[39], 而随着温度进一步升高, 分子间运动加强, KGM 与水充分接触形成凝胶后 PPI20KGM5 的 G^* 重新超过 PPI15KGM5。这与 SEM 的观察结果是相似的, 即 PPI 浓度上升导致油墨体系形成无序、混乱的凝胶结构。

2.4.4 油墨配方的触变性分析

剪切稀化和快速成型对于食品 3D 打印十分重要^[9], 上文已对油墨的剪切稀化特性、结构强度和温度响应性进行了分析。但是并未对 3D 打印挤出前后油墨的稳定性进行分析, 因此通过三段触变实验^[24]对其进行分析。

实验过程中的 η 变化和剪切恢复特性如图 4e 和图 4f 所示, 所有的油墨配方在高速剪切下 (100 s^{-1}) η 均显著下降。其中, PPI20KGM1 剪切恢复性最差, 这与 SEM 和应力扫描结果相符合, 该油墨配方难以形成凝胶, 分子无序团聚导致稳定性较差^[40]; PPI5KGM5 和 PPI15KGM5 均拥有良好的剪切恢复特性, 这得益于 KGM 形成的网格状结构, 恢复性较好^[39]; 尽管水分分布和频率扫描的结果表明 PPI20KGM3 与水结合能力强并且结构强度更高, 但是其剪切恢复特性弱于 PPI15KGM5, 这可能会影响打印的还原度和成型性^[31]。触变性分析的结果也表明, 即使应力扫描和频率扫描结果显示 PPI20KGM5 的结构强度更高, 但 PPI 浓度过高会影响油墨的可打印性和稳定性。因此, 选用 PPI15KGM5 进行染色并完成后续 3D 打印操作。

2.5 打印精度对 3D 打印结构和质构的影响

2.5.1 打印效果评价

同直径喷头的 3D 打印效果见图 5, 具体打印参数见表 2。3D 打印过程中的打印高度略高于喷头直径, 这是因为喷头过低会导致挤出时物料与打印平台挤压, 导致线宽变高; 而喷头过高会导致打印线条不规整, 影响最终成型效果^[25]。图 5 中 200 μm 的喷头打印效果较差, 这是由于喷头过细, 导致挤出困难, 物料在活塞持续挤压下弹性势能升高, 最终挤出时释放大量的弹性势能导致胀大现象^[40]。

350 μm 和 500 μm 的喷头在此打印模式下, 俯视图难以观测到差别, 但是主视图可以发现 500 μm 打印十层的厚度略高于 350 μm , 而 1.2 mm 的喷头则明显粗于 350 μm 和 500 μm 的喷头, 这极好地说明了缩小打印喷头直径, 提高打印精度, 有助于对三文鱼的精细结构进行仿真还原。

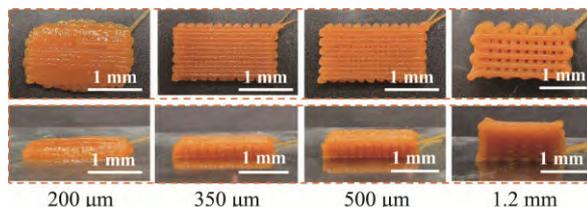


图 5 不同打印精度三维结构模型的打印效果
Fig.5 Printing effects of 3D structure models with different printing accuracy

为了探究精细打印对于结构重建的意义, 本研究构建了不同填充率的立方体模型, 并分别使用 350 和 500 μm 的喷头进行打印, 打印结果如图 6 所示。显而易见地, 当模型填充度在 50% 和 60% 时, 尽管两种直径的喷头都能较好地完成打印, 结构还原性较高。而当模型填充度为 70% 时, 物料开始发生轻微坍塌, 下层结构被挤压, 这是因为打印后物料的机械强度不够造成的^[30]。前文提到的微波加热^[47]、喷洒盐溶液^[48]等方法即可用于打印后增强凝胶结构, 提高更强的自支撑性能。

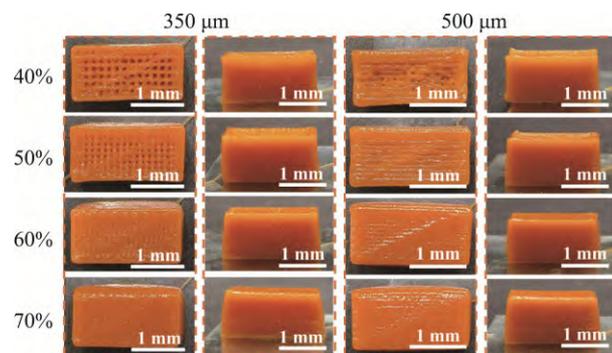


图 6 3D 打印精度和模型填充度对产品的结构影响
Fig.6 Effects of 3D printing precision and model filling degree on product structures

在打印 40% 填充模型时, 350 μm 和 500 μm 的喷头产品中心结构均出现不同程度的塌陷, 但是 350 μm 的打印产品还可以观察到软件切片时生产的网状路径结构, 500 μm 的打印产品则由于中心塌陷程度较高导致喷头打印高度上升, 形成了不规整的线条结构^[49]。这说明, 提高打印精度可以在打印特定结构时, 增强其结构稳定性, 以获得更优的机械性能。

2.5.2 产品质构评价

为了探究不同打印喷嘴的产品的质构特性差异, 本研究进行了 TPA 测试(图 7a~e), 并分别对 350 μm 和 500 μm

的喷头产品进行显著性分析(图 7f)。

硬度是压缩样品所需的力,可以模仿人口腔对固体或者半固体的咀嚼情况^[50]。在图 7a 中,随着模型填充度的上升,500 μm 喷头产品的硬度从(59.3 \pm 25.3) gf 上升到了(137.4 \pm 19.2) gf,填充度上升提高了打印硬度。但对于 350 μm 喷头的产品,硬度并没有上升,且彼此之间并没有显著性差异,不过填充度为 40%时,350 μm 喷头的产品硬度大于 500 μm 。咀嚼性(图 7d)和胶着性(图 7e)的结果与硬度测量结果类似,即 500 μm 喷头产品的质构特性随模型填充度上升而上升;但是 350 μm 喷头的产品基本没有显著性差异。不过,在 40%填充度时,350 μm 喷头的产品的质构特性都显著高于 500 μm ,这可能是精细化打印提高了产品内部结构的稳定性,从而改善质构特性。

粘性是克服样品本身的粘性而消耗的能量,代表着需要从牙齿或者上颚去除粘附的食物所做的功^[51]。本研究中,随着模型填充度上升,350 μm 的喷头产品的粘性均呈现上升趋势(图 7b),从(3.92 \pm 1.68) gf-mm 升到(18.79 \pm 4.57) gf-mm。500-40%产品的粘性[(12.59 \pm 0.75) gf-mm]接近真实三文鱼的粘性[(13.19 \pm 3.97) gf-mm]。

弹性是样品去除形变后恢复到本来状态的能力,表现为食物被牙齿咬后恢复到原状的能力^[52]。且弹性和鱼的新鲜程度关联性极大,鱼在屠宰、冰冻或者腐败后,弹性都会有一定程度的下降^[53]。工业中,工人通常使用“手指法”测量生鱼片的质构以了解其弹性是否适合进一步加工^[52]。在图 7c 中,随着模型填充度的上升,500 μm 喷头产

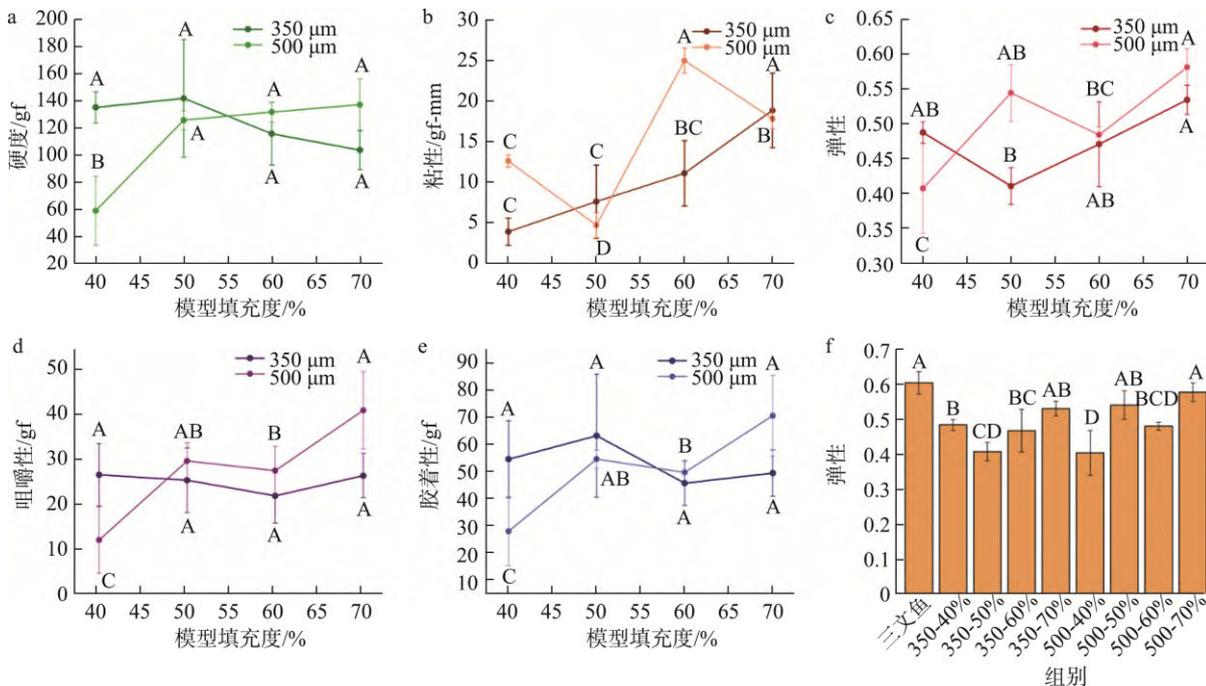
品的弹性从 0.41 \pm 0.06 上升到了 0.58 \pm 0.03,并且接近本次测量的三文鱼的弹性(0.61 \pm 0.03)。详细的弹性数据对比如图 7f 所示,真实三文鱼肉的弹性和 500-70%的产品无显著性差异,表明通过精细化打印和调控模型填充度,可以对三文鱼的质构,例如弹性进行还原。

综上,通过不同喷头对不同填充度的模型进行打印可以对产品的质构进行调控,以接近真实三文鱼的质构,比如粘性和弹性;且对于 40%填充度的模型,使用更高精度的 350 μm 喷头相较于 500 μm 喷头,提高了产品的内部结构稳定性和质构特性。

2.6 植物基三文鱼替代物产品展示

最终的产品效果如图 8 所示,其中用于模拟三文鱼白色肌膈结构的乳液为实验室自制,其中用于模拟三文鱼白色肌膈结构的乳液凝胶为实验室自制,通过 3D 打印机挤出至样品表面,其打印稳定性和成型性仍需进一步优化。乳液制作方法为通过高速均质使水与大豆油(20%, $m:m$)形成稳定乳液,加入 *i*-卡拉胶(2%, $m:m$)搅拌 30 min 至形成凝胶。

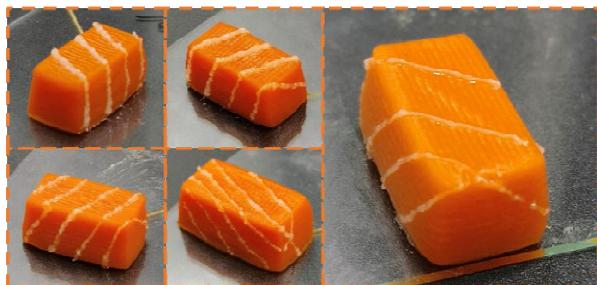
综上所述,本研究通过对优选的高蛋白含量(15%, $m:m$)打印油墨配方 PPI15KGM5 进行高精度(350 μm)打印,克服了当前 3D 打印植物基海鲜替代物生产过程中蛋白质含量低和打印精度差的问题,通过高精度打印调控产品结构,研发了质构相近(粘性、弹性)的植物基三文鱼替代物。



注: a: 硬度; b: 粘性; c: 弹性; d: 咀嚼性; e: 胶着性; f 为真实三文鱼,以及不同模型填充度条件下,350 μm 和 500 μm 喷头打印的产品弹性;图 a~f 中不同大写字母表示组间差异显著, $P < 0.05$ 。

图 7 不同打印产品的质地剖面分析(a~e)和与真实三文鱼弹性的比较(f) ($n=3$)

Fig. 7 TPA of different printed products (a~e) and comparison of elasticity with real salmon (f) ($n=3$)



注: 橘黄色部分为豌豆蛋白基材料以模拟肌纤维,
白色乳液主要成分为大豆油以模拟肌膈结构。

图 8 高精度打印植物基三文鱼替代物产品展示

Fig.8 High precision printing plant-based salmon substitute product display

3 讨论与结论

本研究以 PPI、KGM 和胡萝卜粉为主要原料, 通过 0.1%橘黄色色素染色生产出了粘性、弹性接近真实三文鱼肉的植物基三文鱼替代物。通过低场核磁、温度扫描结果发现, PPI 和 KGM 浓度的升高都增强了体系与水结合的能力, 且 PPI 浓度过高时(20%, $m:m$)影响了 KGM 与水结合形成稳定凝胶的能力。通过 SEM、应力扫描、触变性分析发现, PPI15KGM5 配方中形成了致密的网格结构, 增强了体系的稳定性, 拥有良好的剪切恢复特性, 有利于 3D 打印; 而 PPI20KGM3 配方具有更好的机械性能和结构强度, 但是由于 PPI 浓度过高影响 KGM 形成稳定凝胶结构, 其剪切恢复特性较差。对于流变学参数, η 、 τ_y 、 G' 、屈服应变及剪切恢复特性对油墨 3D 打印过程影响显著。其中, η 、 τ_y 、 G' 过高会导致喷头堵塞, 过低则导致无法成型; 更低的屈服应变和更高的剪切恢复特性将提高打印后的成型性。

对于 3D 打印过程, 更细的喷头可以提高打印的精细化程度, 提高打印结构的稳定性, 但是喷头过细可能导致油墨挤出困难。同时, 对打印精细化程度和模型填充度的调节会对产品质构产生影响。进一步研究点如下: (1)开发更优质的食品油墨配方, 以满足更加精细化的打印程度; (2)通过对打印产品进行后处理, 以生产与真实鱼肉质全面相似的植物基替代物; (3)建立更加精细化的打印结构模型, 还原真实物体的内部结构。综上, 本研究设计并模拟了三文鱼形貌和口感的植物基替代物, 建立的相应 3D 打印控制策略为开发 3D 打印生产植物基替代物提供了新的视角。

参考文献

- [1] JOANNA JMOJG, CONDORELLI SMMT, ALESSANDRA LAGEA, *et al.* Fish and human health: An umbrella review of observational studies [J]. *Int J Food Sci Nutr*, 2022, 7(73): 851–860.
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The state of world fisheries and aquaculture 2020 [EB/OL]. [2020-10-26]. <http://www.fao.org/state-of-fisheries-aquaculture/en/> [2023-2-26].
- [3] HILBORN R, AMOROSO RO, ANDERSON CM, *et al.* Effective fisheries management instrumental in improving fish stock status [J]. *Proc*

- Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(4): 2218–2224.
- [4] TROELL M, NAYLOR RL, METIAN M, *et al.* Does aquaculture add resilience to the global food system? [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(37): 13257–13263.
- [5] MAHAFFEY KR, SUNDERLAND EM, CHAN HM, *et al.* Balancing the benefits of $n-3$ polyunsaturated fatty acids and the risks of methylmercury exposure from fish consumption [J]. *Nutr Rev*, 2011, 69(9): 493–508.
- [6] WANG Y, KIM W, NAIK RR, *et al.* Tuning the pea protein gel network to mimic the heterogenous microstructure of animal protein [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 140: 108611.
- [7] TAY JU, ZHOU C, LEE H, *et al.* 3D printing of salmon fillet mimic: Imparting printability via high-pressure homogenization and post-printing texturisation via transglutaminase [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 140: 108564.
- [8] DREHER J, BLACH C, TERJUNG N, *et al.* Formation and characterization of plant-based emulsified and crosslinked fat crystal networks to mimic animal fat tissue [J]. *J Food Sci*, 2020, 85(2): 421–431.
- [9] DANKAR I, HADDARAH A, OMAR FEL, *et al.* 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 75: 231–242.
- [10] GODOI FC, PRAKASH S, BHANDARI BR. 3D printing technologies applied for food design: Status and prospects [J]. *J Food Eng*, 2016, 179: 44–54.
- [11] RAMACHANDRAIAH K. Potential development of sustainable 3D-printed meat analogues: A review [J]. *Sustainability*, 2021, 13(2): 938.
- [12] KIM SM, KIM HW, PARK HJ. Preparation and characterization of surimi-based imitation crab meat using coaxial extrusion three-dimensional food printing [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2021, 71: 102711.
- [13] WATANABE IS. Ultrastructures of mechanoreceptors in the oral mucosa [J]. *Anat Sci Int*, 2004, 79: 55–61.
- [14] KAZIR M, LIVNEY YD. Plant-based seafood analogs [J]. *Molecules*, 2021, 26(6): 1559.
- [15] LU ZX, HE FJ, ZHANG CY, *et al.* Composition, physicochemical properties of pea protein and its application in functional foods [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2020, 60(15): 2593–2605.
- [16] PENG H, ZHANG J, WANG S, *et al.* High moisture extrusion of pea protein: Effect of L -cysteine on product properties and the process forming a fibrous structure [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 129: 107633.
- [17] 沙金华. 豌豆分离蛋白的制备、性质及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [17] SHA JH. Study on preparation, properties and application of pea protein isolate [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [18] VIVIAN JT, CALLIS PR. Mechanisms of tryptophan fluorescence shifts in proteins [J]. *Biophys J*, 2001, 80(5): 2093–2109.
- [19] DOU W, ZHANG X, ZHAO Y, *et al.* High moisture extrusion cooking on soy proteins: Importance influence of gums on promoting the fiber formation [J]. *Food Res Int*, 2022, 156: 111189.
- [20] JIAO B, SHI A, LIU H, *et al.* Effect of electrostatically charged and neutral polysaccharides on the rheological characteristics of peanut protein isolate after high-pressure homogenization [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 77: 329–335.
- [21] IGLESIAS-OTERO MA, BORDERÍAS J, TOVAR CA. Use of konjac glucomannan as additive to reinforce the gels from low-quality squid surimi [J]. *J Food Eng*, 2010, 101(3): 281–288.
- [22] JI L, XUE Y, ZHANG T, *et al.* The effects of microwave processing on the structure and various quality parameters of Alaska pollock surimi protein-polysaccharide gels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 63: 77–84.
- [23] TENG X, ZHANG M, MUJUMDAR AS. 4D printing: Recent advances and proposals in the food sector [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 110: 349–363.
- [24] TOKER OS, KARASU S, YILMAZ MT, *et al.* Three interval thixotropy test (3ITT) in food applications: A novel technique to determine structural regeneration of mayonnaise under different shear conditions [J]. *Food Res Int*, 2015, 70: 125–133.
- [25] 刘振彬. 马铃薯泥及其淀粉混合凝胶体系的挤出型 3D 打印及后加工适应性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.

- LIU ZB. Study on extruded 3D printing and post-processing adaptability of potato mash and starch mixed gel system [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [26] CASAS C, MARTINEZ O, GUILLEN MD, *et al.* Textural properties of raw Atlantic salmon (*Salmo salar*) at three points along the fillet, determined by different methods [J]. *Food Control*, 2006, 17(7): 511–515.
- [27] GE J, SUN C, CORKE H, *et al.* The health benefits, functional properties, modifications, and applications of pea (*Pisum sativum* L.) protein: Current status, challenges, and perspectives [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2020, 19(4): 1835–1876.
- [28] 李振宇. 阿拉伯胶对魔芋葡甘聚糖凝胶性质的影响研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- LI ZY. Effect of gum arabic on the properties of konjac glucomannan gel [D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [29] OSI AR, ZHANG H, CHEN J, *et al.* Three-dimensional-printable thermo/photo-cross-linked methacrylated chitosan–gelatin hydrogel composites for tissue engineering [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22902–22913.
- [30] JIANG H, ZHENG L, ZOU Y, *et al.* 3D food printing: Main components selection by considering rheological properties [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2019, 59(14): 2335–2347.
- [31] OYINLOYE TM, YOON WB. Stability of 3D printing using a mixture of pea protein and alginate: Precision and application of additive layer manufacturing simulation approach for stress distribution [J]. *J Food Eng*, 2021, 288: 110127.
- [32] NAGHIEH S, CHEN X. Printability—A key issue in extrusion-based bioprinting [J]. *J Pharm Anal*, 2021, 11(5): 564–579.
- [33] PHUHONGSUNG P, ZHANG M, DEVAHASTIN S. Investigation on 3D printing ability of soybean protein isolate gels and correlations with their rheological and textural properties via LF-NMR spectroscopic characteristics [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 122: 109019.
- [34] LIU Z, ZHANG M, YE Y. Indirect prediction of 3D printability of mashed potatoes based on LF-NMR measurements [J]. *J Food Eng*, 2020, 287: 110137.
- [35] 黄梦莎. 基于糯米凝胶的挤压式三维打印研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- HUANG MS. Research on extruded 3D printing based on brown rice gel [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [36] TAN M, LIN Z, ZU Y, *et al.* Effect of multiple freeze-thaw cycles on the quality of instant sea cucumber: Emphatically on water status of by LF-NMR and MRI [J]. *Food Res Int*, 2018, 109: 65.
- [37] 曲敏, 王宇, 刘琳琳, 等. 亲水胶体对植物蛋白凝胶影响的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(22): 7246–7254.
- QU M, WANG Y, LIU LL, *et al.* Progress in investigating the effects of hydrophilic colloids on plant protein gels [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(22): 7246–7254.
- [38] 龚加顺, 幸治梅, 彭春秀, 等. 大豆分离蛋白及其与魔芋葡甘聚糖凝胶化作用的动态粘弹性研究[J]. *食品科学*, 2005, 10: 25–29.
- GONG JS, XING ZM, PENG CX, *et al.* Dynamic viscoelastic study of soybean protein isolate and its gelation with konjac glucoside [J]. *Food Sci*, 2005, 10: 25–29.
- [39] DU Y, ZHANG M, CHEN H. Effect of whey protein on the 3D printing performance of konjac hybrid gel [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 140: 110716.
- [40] OYINLOYE TM, YOON WB. Stability of 3D printing using a mixture of pea protein and alginate: Precision and application of additive layer manufacturing simulation approach for stress distribution [J]. *J Food Eng*, 2021, 288: 110127.
- [41] SUN D, WU M, ZHANG T, *et al.* Conformational changes and physicochemical attributes of texturized pea protein isolate–konjac gum: With a new perspective of residence time during extrusion [J]. *Food Res Int*, 2023, 165: 112500.
- [42] 陈涸. 热挤压 3D 打印成型性与淀粉材料结构及流变特性的关联研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- CHEN H. Relationship between the formability and the structure and rheological properties of starch materials by hot extrusion 3D printing [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [43] GUNDUZ IE, MCCLAIN MS, CATTANI P, *et al.* 3D printing of extremely viscous materials using ultrasonic vibrations [J]. *Addit Manuf*, 2018, 22: 98–103.
- [44] FU Z, NAGHIEH S, XU C, *et al.* Printability in extrusion bioprinting [J]. *Biofabrication*, 2021, 13(3): 033001.
- [45] RASTIN H, RAMEZANPOUR M, HASSAN K, *et al.* 3D bioprinting of a cell-laden antibacterial polysaccharide hydrogel composite [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 264: 117989.
- [46] 沈悦玉, 杨湘庆. 魔芋胶的特征和魔芋凝胶食品[J]. *食品科学*, 1995, 6: 14–19.
- SHEN YY, YANG XQ. Characteristics of Konjac gum and Konjac gel food [J]. *Food Sci*, 1995, 6: 14–19.
- [47] PHUHONGSUNG P, ZHANG M, BHANDARI B. 4D printing of products based on soy protein isolate via microwave heating for flavor development [J]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109605.
- [48] ZHU J, CHENG Y, OUYANG Z, *et al.* 3D printing surimi enhanced by surface crosslinking based on dry-spraying transglutaminase, and its application in dysphagia diets [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 140: 108600.
- [49] SHAHBAZI M, JÄGER H, CHEN J, *et al.* Construction of 3D printed reduced-fat meat analogue by emulsion gels. Part II: Printing performance, thermal, tribological, and dynamic sensory characterization of printed objects [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 121: 107054.
- [50] TAYLOR RG, FJAERA SO, SKJERVOLD PO. Salmon fillet texture is determined by myofiber-myofiber and myofiber-myocommata attachment [J]. *J Food Sci*, 2002, 67(6): 2067–2071.
- [51] MURAKAMI K, HORI K, UEHARA F, *et al.* Effect of maximal voluntary tongue pressure and mechanical properties of gels on tongue pressure production when squeezing gels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 124(B): 107323.
- [52] SIGURGISLADOTTIR S, HAFSTEINSSON H, JONSSON A, *et al.* Textural properties of raw salmon fillets as related to sampling method [J]. *J Food Sci*, 1999, 64(1): 99–104.
- [53] CHENG J, SUN D, HAN Z, *et al.* Texture and structure measurements and analyses for evaluation of fish and fillet freshness quality: A Review [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2014, 13(1): 52–61.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



朱益源, 硕士研究生, 主要研究方向为食品 3D 打印。

E-mail: zyy19981224@163.com



徐恩波, 副研究员, 主要研究方向为食品结构调控及 3D 打印先进加工。

E-mail: enboxu@zju.edu.cn



刘东红, 教授, 主要研究方向为食品柔性智能制造与装备平台。

E-mail: dhliu@zju.edu.cn