

响应面法优化草莓混合凝胶3D打印配方

翟红旭, 尹泽希, 孙希云, 李斌, 李冬男, 郭弘冰, 张琦

Strawberry Mixed Gel 3D Printing Formula Optimization

ZHAI Hongxu, YIN Zexi, SUN Xiyun, LI Bin, LI Dongnan, GUO Hongbing, and ZHANG Qi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040289>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

山药凝胶体系的3D打印特性

3D Printing Characteristics of Yam Gel

食品工业科技. 2021, 42(23): 1-7 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040024>

响应面法优化乳化型热不可逆复合凝胶配方

Optimization of Emulsified Thermoreversible Composite Gel Formula by Response Surface Methodology

食品工业科技. 2020, 41(2): 71-77 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.012>

魔芋葡甘聚糖/ κ -卡拉胶复合凝胶制备条件的优化

Optimization of Preparation Conditions of Konjac Glucomannan/ κ -Carrageenan Composite Gel

食品工业科技. 2018, 39(15): 171-175,188 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.15.031>

基于食品3D打印技术的食品原料研究及应用

Research and Application of Food Raw Materials Based on Food 3D Printing Technology

食品工业科技. 2021, 42(8): 1-7 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080264>

3D食品打印技术及影响因素的研究进展

Research Progress of 3D Food Printing and Its Influencing Factors

食品工业科技. 2019, 40(24): 338-343,348 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.24.056>

含中药功能因子巧克力3D打印成型性研究

Study on the 3D Printing Formability of Chocolate with Chinese Medicine Functional Factor

食品工业科技. 2019, 40(5): 77-82 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.05.014>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

翟红旭, 尹泽希, 孙希云, 等. 响应面法优化草莓混合凝胶 3D 打印配方 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(9): 147–158. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040289

ZHAI Hongxu, YIN Zexi, SUN Xiyun, et al. Strawberry Mixed Gel 3D Printing Formula Optimization[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(9): 147–158. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040289

· 工艺技术 ·

响应面法优化草莓混合凝胶 3D 打印配方

翟红旭¹, 尹泽希¹, 孙希云¹, 李 斌¹, 李冬男¹, 郭弘冰², 张 琦^{1,*}

(1. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110000;

2. 丹东益农食品有限公司, 辽宁丹东 118000)

摘 要: 为提高草莓尾果利用率, 扩宽草莓加工产品品类, 将草莓制浆后与黄原胶、卡拉胶复配成适合 3D 打印的基料, 并利用单因素及响应面优化试验, 得到草莓混合凝胶 3D 打印最优配方。结果表明: 不同原料对打印精度的影响大小依次为 K-卡拉胶>草莓浆>黄原胶, 最佳工艺配方为草莓浆添加量 40 g, 黄原胶添加量 2 g, K-卡拉胶添加量 3 g, 在此条件下, 测得草莓 3D 打印产品打印精度为 98.39%, 草莓 3D 打印产品最符合设置模型(正方体: 上边长 15 mm、下边长 15 mm、高 15 mm), 此时材料能够很好地挤出且支撑能力最好。

关键词: 草莓, 黄原胶, K-卡拉胶, 3D 打印, 凝胶, 响应面优化

中图分类号: TS255.36

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2024)09-0147-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040289

本文网刊:



Strawberry Mixed Gel 3D Printing Formula Optimization

ZHAI Hongxu¹, YIN Zexi¹, SUN Xiyun¹, LI Bin¹, LI Dongnan¹, GUO Hongbing², ZHANG Qi^{1,*}

(1. College of Food Science and Technology, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110000, China;

2. Dandong Yinong Food Co., Ltd., Dandong 118000, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of strawberry tail fruit and expand the product categories of strawberry processing, strawberry pulping was combined with xanthan gum and carrageenan to form a base material suitable for 3D printing. The optimal formula of strawberry mixed gel 3D printing was obtained by using single factor and response surface optimization experiments. The results showed that: The influence of different raw materials on the printing accuracy was in the order of K-carrageenan>strawberry pulp>xanthan gum, and the optimal process formula was strawberry pulp additive amount of 40 g, xanthan gum additive amount of 2 g, K-carrageenan additive amount of 3 g. Under this condition, the printing accuracy of strawberry 3D printing products was 98.39%, and strawberry 3D printing products were most consistent with the set model (cube: The upper side length was 15 mm, the lower side length was 15 mm, the height was 15 mm), at this time, the material could be well extruded and the support capacity was the best.

Key words: strawberry; xanthan gum; K-carrageenan; 3D printing; gel; response surface optimization

丹东九九草莓果香浓郁、色泽鲜亮饱满, 深受大众喜爱, 因此目前主要用来鲜食。但到尾果阶段, 果实口感下降、硬度较低^[1], 不适合长途运输, 货架期、经济价值显著下降。将草莓制成果浆, 并与其他原料复配, 制成适合 3D 打印的基料, 能够进一步提升其利用率, 增加其附加值^[2]。

食品 3D 打印技术能够针对儿童和老年人等特

殊人群实现食品形状、质地及营养的个性化定制^[3]。但其对食品原料的要求较高, 通常需要具有一定的粘弹性, 以提供必要的结构完整性, 并且需要具备一定的流动性来通过打印机喷嘴保持挤出^[4]。草莓原料本身果胶含量较高, 具有一定的粘弹性, 且其香气浓郁, 色泽鲜亮, 制成 3D 打印产品后, 其特征香气和果实色泽保存较高, 无需添加其他增色增香剂。但若想

收稿日期: 2023-05-04

基金项目: 辽宁省教育厅重点攻关项目 (LJKZZ20220089); 国家重点研发计划项目 (2022YFD2100803)。

作者简介: 翟红旭 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬深加工及功能食品开发与利用, E-mail: Zhaihx4002@163.com。

* 通信作者: 张琦 (1968-), 女, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 果蔬深加工, E-mail: 522708529@qq.com。

得到较高品质的 3D 打印产品,其还需与其他原料复配以进一步改善粘弹性和流动性,目前常见的复配材料有淀粉、蛋白质、巧克力和食品添加剂等^[5]。

在基于挤压的 3D 打印中,剪切稀化行为使打印材料易于通过狭窄的喷嘴挤压,快速恢复行为使打印材料在打印后迅速达到足够的机械强度以抵抗变形^[6]。黄原胶溶液具有低浓度高粘度的特性,同时假塑性非常突出,这种假塑性对稳定凝胶体系极为有效^[7]。卡拉胶在食品中通常用作增稠剂、胶凝剂、悬浮剂、乳化剂和稳定剂等,其中 K 型卡拉胶表现出快速的热可逆行为,并能形成坚固而脆性的凝胶结构^[8]。

综上本文以草莓浆、黄原胶和 K-卡拉胶为主要材料,以流变特性、质构特性、打印偏差量和感官评价为主要指标,研究不同添加量的草莓浆、黄原胶、K-卡拉胶对草莓 3D 打印产品打印特性和产品品质的影响,采用单因素和响应面法优化选出最佳打印配方,为以后草莓 3D 打印产品(如 3D 打印蛋糕、果糕等)的研究和制作奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

九九草莓速冻果泥 购于丹东益农食品有限公司;食品级黄原胶 浙江一诺生物科技有限公司;食品级 K-卡拉胶 浙江一诺生物科技有限公司。

AX124ZH/E 分析天平 美国 OHAUS 公司;JYL-Y912 榨汁机 九阳股份有限公司;DK-S26 水浴锅 上海精宏实验设备有限公司;096SYS20090 食品 3D 打印机 杭州时印科技有限公司;DHR-1 混合型流变仪 美国 TA 仪器有限公司;CT3 10K 质构仪 美国 Brookfield 公司;SL01-1 游标卡尺 杭州工具量具有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 草莓 3D 打印 将打印模型设置为边长为 15 mm 的正方体,使用挤出式食品 3D 打印机(打印参数:喷嘴高度为 1 mm,喷嘴移动速率为 30 mm/s、喷嘴内径为 0.84 mm、打印层高为 0.7 mm)进行打印。实验重复 3 次,用烧杯扣住打印后的样品,1 h 内完成各项指标测定^[9]。

1.2.2 单因素实验设计

1.2.2.1 草莓浆添加量的确定 通过预实验,选定 30、35、40、45、50 g 的草莓浆分别添加于 100 mL 烧杯中,向其中加入 2 g 的黄原胶、3 g 的 K-卡拉胶,混合均匀后用保鲜膜封口放入 90 ℃ 的水浴锅中,水浴 30 min 后完成样品制备,放入挤出式 3D 打印机进行打印,以流变特性、打印偏差量、质构特性、感官评价为指标,确定草莓浆的添加量。

1.2.2.2 黄原胶添加量的确定 通过预实验,选定 1、2、3、4、5 g 的黄原胶分别添加于 100 mL 烧杯中,向其中加入 40 g 的草莓浆、3 g 的 K-卡拉胶,混

合均匀后用保鲜膜封口放入 90 ℃ 的水浴锅中,水浴 30 min 后完成样品制备,放入挤出式 3D 打印机进行打印,以流变特性、打印偏差量、质构特性、感官评价为指标,确定黄原胶的添加量。

1.2.2.3 K-卡拉胶添加量的确定 通过预实验,选定 1、2、3、4、5 g 的 K-卡拉胶分别添加于 100 mL 烧杯中,向其中加入 40 g 的草莓浆、2 g 的黄原胶,混合均匀后用保鲜膜封口放入 90 ℃ 的水浴锅中,水浴 30 min 后完成样品制备,放入挤出式 3D 打印机进行打印,以流变特性、打印偏差量、质构特性、感官评价为指标,确定 K-卡拉胶的添加量。

1.2.3 草莓凝胶体系流变特性测定 根据 Liu 等^[10]的方法稍加修改。将草莓凝胶放于流变仪底板上,刮掉周围多余的材料,在样品边缘涂抹一层薄薄的硅油,以减少测量过程中的水分损失。流变仪上板选用直径为 40 mm 的平板,将板间隙设置为 1000 μm。测量前平衡 5 min 确保达到稳定状态。动态流变测定:温度设为 25 ℃、应变设为 2%,频率范围设为 0.1~100 rad/s。静态流变测定:温度设为 25 ℃,剪切速率范围设为 1~100 s⁻¹。

1.2.4 草莓 3D 打印产品偏差量的测定 3D 打印模型如图 1 所示。在打印完成后 30 min 之内,使用游标卡尺分别测量打印样品的上边长度、下边长度以及高度(单位 mm),代入公式确定打印偏差量。

$$\text{偏差量}(\%) = \frac{\text{样品测量值} - \text{模型设计值}}{\text{模型设计值}} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

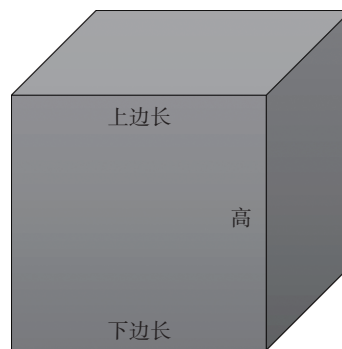


图 1 3D 打印模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of 3D printing model

1.2.5 草莓 3D 打印产品质构特性测定 根据 Liu 等^[10]的方法稍加修改。将样品放置在平台中央,使用 TA10 型号的探头,测试前速率、测试速率、测试后速率分别设为 5、1、5 mm/s,停留时间、出发点负荷、压缩形变量分别设为 0 s、0.07 N、45%,所有试验均在室温(25±1) ℃ 下进行。

1.2.6 草莓 3D 打印产品感官评价 参照陈佳楠等^[11]的方法,以草莓 3D 打印样品的纹理、结构、色泽、香气、口感为指标进行感官评价,评分标准如表 1 所示。

1.2.7 响应面优化试验设计 根据单因素实验结果,使用 Design-expert 软件处理分析数据,以 3D 打印

表 1 感官评价标准
Table 1 Sensory evaluation criteria

因素	评分标准	评分
结构 (20)	每层结构紧密	18~20
	每层结构略有塌陷	12~17
	每层结构松散,不成型	0~11
纹理 (20)	纹路清晰	18~20
	纹路较清晰	12~17
	纹路模糊	0~11
色泽 (20)	颜色亮红,光泽清亮	18~20
	颜色淡粉,微有光泽	12~17
	颜色暗淡无光,使人不喜	0~11
香气 (20)	果香良好浓郁,气味宜人	18~20
	果香较少,或有异香	12~17
	香气不良,有异香,使人不喜	0~11
口感 (20)	弹性好,质感弹牙,不易碎	18~20
	偏弹性或偏粘性,偏硬或偏软	12~17
	弹性或粘性过强,太硬或太软	0~11

样品的打印精度为响应值,选取影响显著的因素为草莓浆添加量、黄原胶添加量和 K-卡拉胶添加量,进行三因素三水平的试验设计,以优化草莓 3D 打印产品的最佳配方。表 2 为响应面分析因素及水平。

表 2 响应面试验因素及水平
Table 2 Factors and levels of response surface test

因素			
A: 草莓浆添加量(g) B: 黄原胶添加量(g) C: K-卡拉胶添加量(g)			
水平			
-1	35	1	2
0	40	2	3
1	45	3	4

1.2.8 打印精度 测量打印后样品的边长和高度,并计算打印样品与模型之间的偏差进行精确度评价。计算公式如下:

$$E_1 = \frac{S_1 - T_1}{T} \times 100 \tag{式 (2)}$$

$$E_2 = \frac{S_2 - T_2}{T} \times 100 \tag{式 (3)}$$

$$E_h = \frac{S_h - T_h}{T} \times 100 \tag{式 (4)}$$

$$E_a = \frac{E_1 + E_2 + E_h}{3} \tag{式 (5)}$$

式中, E_1 、 E_2 和 E_h 分别是上边长、下边长和高度的相对偏差量,%; S_1 、 S_2 和 S_h 分别是打印后样品的上边长、下边长和高度,mm; T_1 、 T_2 和 T_h 分别为模型上边长、下边长和高度的设计值,mm; E_a 是上边长、下边长和高度相对偏差的平均值即为精确度,%。

1.3 数据处理

使用 SPSS 17.0 软件进行数据处理及显著性差异分析,其中 $P<0.05$ 表示差异显著, $P<0.01$ 表示差异极显著,同列中不同字母表示数据间有显著性差异;使用 Design-expert 13.0 软件处理分析响应面试验;使用 Origin 9.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 草莓浆添加量对草莓 3D 打印特性及产品品质的影响

2.1.1 草莓浆添加量对 3D 打印体系流变特性的影响 打印材料的流变特性对于评价 3D 打印适性及产品品质有很深的意义^[12]。在粘弹性材料上施加剪切应力时,储能模量使材料恢复原始形状;同时损耗模量会通过耗散而损失,储能模量、损耗模量分别代表材料的弹性和粘性。 $\tan\theta$ 表示材料的状态是固态的(弹性的)还是流体的(粘性的)。对于完全弹性材料, $\tan\theta$ 值为 0。 $\tan\theta<1$ 时,材料表现出的弹性大于粘度。 $\tan\theta=1$ 时可以用来衡量延展性。 $\tan\theta>1$ 时,材料则显示出更多的粘性行为^[13]。

由图 2A、B 可以看出,储能模量、损耗模量均随着角频率的增加而增加,不同草莓浆添加量的储能模量均大于损耗模量,说明材料更多的表现出弹性行为,具有一定的支撑能力。除了草莓浆添加量为 35、45 g,其余材料的损耗模量相差不大;草莓浆添加量

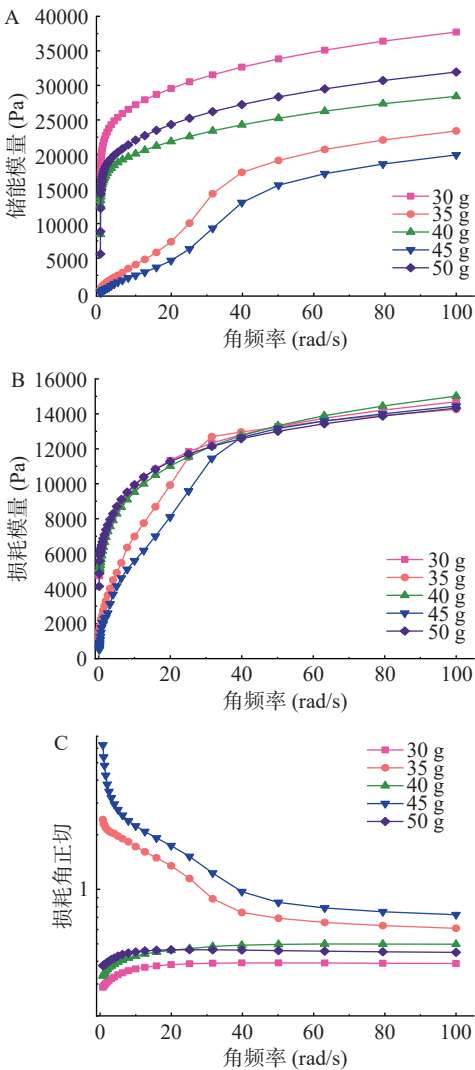


图 2 草莓浆添加量对草莓 3D 打印材料动态流变特性的影响

Fig.2 Effect of strawberry pulp addition on dynamic rheological properties of strawberry 3D printing materials

为 35、45 g 时的储能模量最小,流动性相对较强,没有足够的支撑能力,而草莓浆添加量为 30、50 g 时弹性过大,实际打印过程中相较其他材料挤出比较困难,有挤出时断丝情况出现^[14]。

图 2C 为不同草莓浆添加量的损耗角正切值,图中显示出,草莓浆添加量为 35、45 g 的 $\tan\theta$ 值大于 1 且随着角频率的增大逐渐减小,体现更多的粘性行为,材料流动性相对较强;草莓浆添加量为 30、40、50 g 时可以看出随着角频率的增大, $\tan\theta$ 也逐渐增加,三者损耗角正切值相差不大。

如图 3 为不同草莓浆添加量制成的 3D 打印材料的静态流变特性。应力是打印材料的一个重要特性,因为它能反映打印结构保持稳定性的能力^[15]。应力越小,说明材料的流动性越强;应力越大,说明打印材料的硬度越大。由图 3A 可以看出草莓浆添加量为 30 g 时,应力最大材料挤出困难,不适合作为草莓 3D 打印的材料。从图 3B 可以看出,不同草莓浆添加量的黏度随着剪切速率的变化显著降低,呈现出假塑性流体,具有较好的剪切变稀行为。

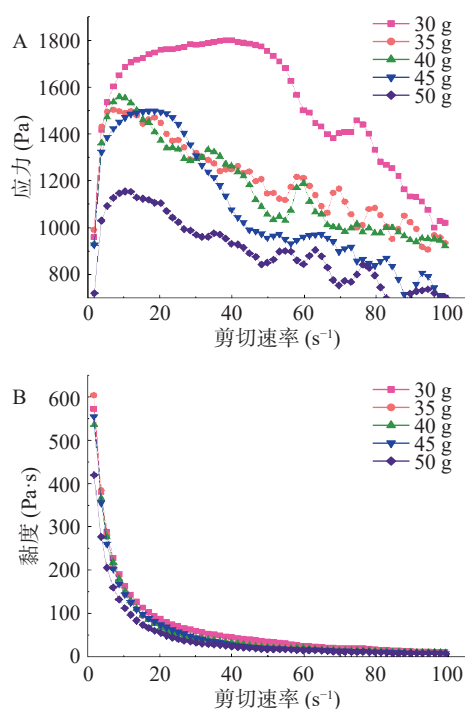


图 3 草莓浆添加量对草莓 3D 打印材料静态流变特性的影响

Fig.3 Effect of strawberry pulp addition on static rheological properties of strawberry 3D printing materials

2.1.2 草莓浆添加量对 3D 打印产品偏差量的影响

图 4、图 5 分别为不同草莓浆添加量的 3D 打印样品及产品偏差量。当草莓浆添加量为 40 g 时,3D 打印体系整体的偏差量最低,此时打印准确性最高,与模型相差不大,是最适合草莓 3D 打印的草莓浆添加量。

2.1.3 草莓浆添加量对 3D 打印产品质构特性的影响 质构主要显示了食品的物理性质,也代表了消费者对食品最直接的可接受程度,其包括硬度、粘性、

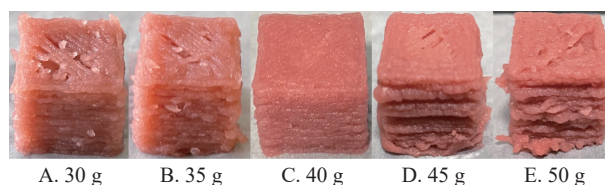


图 4 不同草莓浆添加量的 3D 打印样品

Fig.4 3D-printed samples of different strawberry pulp additions

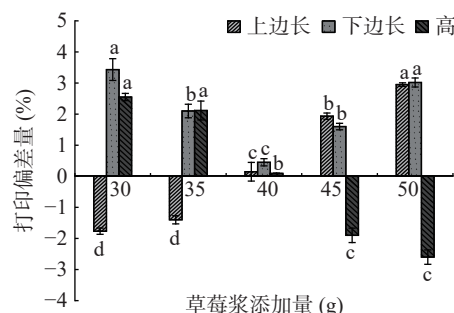


图 5 草莓浆添加量对 3D 打印偏差量的影响

Fig.5 Effect of strawberry pulp addition on 3D printing deviation

注: 图中不同小写字母表示同一指标不同添加量间差异显著 $P<0.05$; 图 6、图 11~图 12、图 17~图 18 同。

弹性等^[16]。如图 6 为不同草莓浆添加量的草莓 3D 打印产品硬度、粘性和弹性。从图 6A 可以看出随着草莓添加量的逐渐增加,草莓 3D 打印产品的硬度逐渐下降,草莓浆的添加量的增加使材料的流动性增强。添加量为 30 g 时样品硬度最大为 1.71 N,与其他样品差异显著 ($P<0.05$);添加 35、40 g 的草莓浆彼此

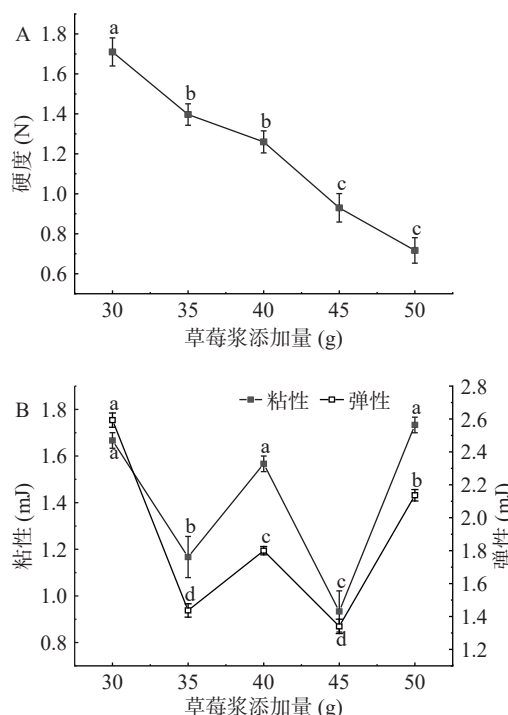


图 6 草莓浆添加量对草莓 3D 打印产品质构特性的影响

Fig.6 Effect of strawberry pulp addition on texture properties of strawberry 3D printing products

之间差异不显著($P>0.05$), 与其他样品差异显著($P<0.05$); 添加量为 45、50 g 时彼此之间差异不显著($P>0.05$), 与其他样品差异显著($P<0.05$)。

图 6B 显示了样品的粘性和弹性, 可以看出随着不同草莓浆添加量的增加样品的粘性和弹性有不同程度的变化, 但大体呈现相同波动趋势。添加量为 35、45 g 的粘性和弹性相对较低, 添加 30 g 草莓浆时的弹性最大为 2.59 mJ, 添加 50 g 草莓浆时的粘性最大为 1.73 mJ。

2.1.4 草莓浆添加量对 3D 打印产品感官品质的影响 感官评价是评价食品好坏的最直观、重要的指标, 可以体现消费者的满意程度以及可接受程度^[17]。从图 7、表 3 中可以看出随着草莓浆添加量的增加, 产品的结构、纹理和口感均呈现先增大后减小的趋势, 草莓浆添加过量或者太少都会直接影响产品的感官评价; 然而草莓凝胶 3D 打印产品的颜色及香气随着草莓浆等的添加逐渐增加, 当草莓浆添加量为 40 g 的时候感官评分最高, 此时的 3D 打印产品每层结构紧密、纹路清晰、颜色淡粉, 微有光泽、果香良好浓郁, 气味宜人、弹性好, 质感弹牙, 且不易碎。

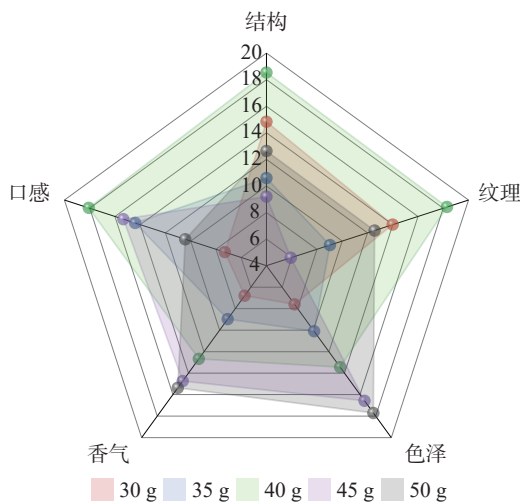


图 7 不同草莓浆添加量的 3D 打印产品感官评价雷达图
Fig.7 Effect of strawberry pulp addition on texture properties of strawberry 3D printing products

2.2 黄原胶添加量对草莓 3D 打印特性及产品品质的影响

2.2.1 黄原胶添加量对草莓 3D 打印体系流变特性

表 3 草莓浆添加量对 3D 打印产品感官品质的影响

Table 3 Effect of strawberry pulp addition on the sensory quality of 3D printing products

草莓浆添加量(g)	感官评价					
	结构(20)	纹理(20)	色泽(20)	香气(20)	口感(20)	总分(100)
30	14.8±1.23 ^b	14.0±0.78 ^b	7.6±0.58 ^d	6.8±0.64 ^b	7.3±1.19 ^c	50.5±3.24 ^c
35	10.6±0.75 ^{cd}	9.0±0.98 ^c	10.1±1.48 ^{cd}	9.0±0.87 ^b	14.4±0.78 ^b	53.1±3.07 ^c
40	18.5±0.35 ^a	18.3±0.44 ^a	13.4±1.07 ^{bc}	12.7±0.52 ^a	18.1±0.72 ^a	81.0±2.00 ^a
45	9.2±0.81 ^d	5.9±0.78 ^d	16.6±1.00 ^{ab}	14.7±1.05 ^a	15.3±1.11 ^{ab}	61.8±2.05 ^b
50	12.6±1.22 ^{bc}	12.6±0.48 ^b	17.7±0.32 ^a	15.4±1.29 ^a	10.4±0.93 ^c	68.7±1.22 ^b

注: 同列不同字母表示差异显著($P<0.05$), 表4~表5同。

的影响 从图 8A、B 中可以看出, 随着黄原胶从 1 g 添加到 5 g, 储能模量和损耗模量均呈下降趋势, 说明黄原胶与储能模量、损耗模量呈负相关, 说明黄原胶的逐渐减少, 该材料体系的弹性和粘性均逐渐升高, 该材料体系逐渐趋于稳定; 储能模量、损耗模量随着角频率的增加都呈上升趋势, 且储能模量高于损耗模量, 储能模量表示材料的弹性, 说明打印材料更多的展示出弹性, 打印材料具有比较好的支撑能力。

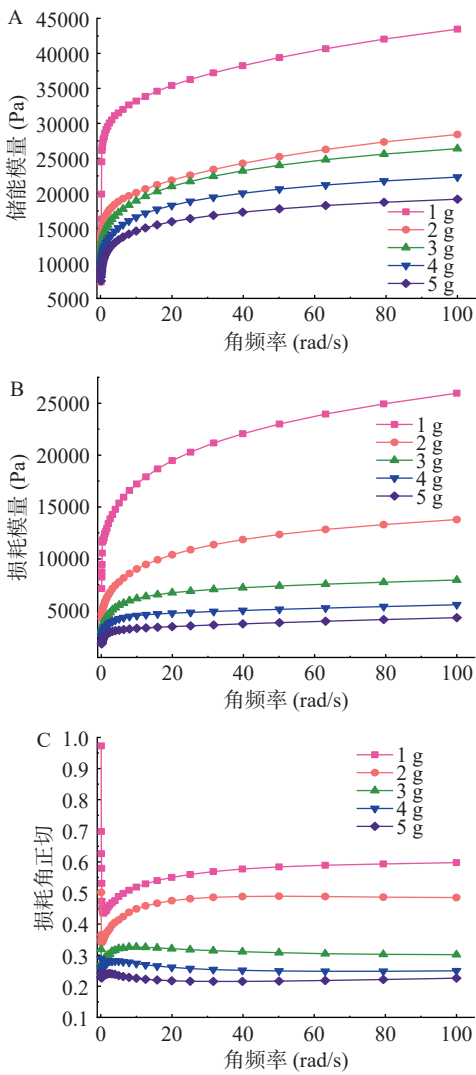


图 8 黄原胶添加量对草莓 3D 打印材料动态流变特性的影响

Fig.8 Effect of xanthan gum addition on dynamic rheological properties of strawberry 3D printing materials

随着黄原胶的添加该材料的粘弹性逐渐降低,材料稳定性也逐渐下降。

图 8C 是不同黄原胶添加量的损耗角正切值,由图中可以看出,角频率的增加使得各组别均发生不同的变化。损耗角正切值越大,材料体系就体现更多的粘性行为,材料更类似于液体,损耗角正切值越小,材料更多的体现弹性行为,材料更类似于固体。图中 $\tan\theta$ 均 <1 ,且黄原胶添加量的不断增加使 $\tan\theta$ 逐渐减小,说明材料更多的显示出弹性行为,呈现出固体性质,黄原胶添加量越多,材料越类似于固体^[18]。

如图 9 为不同黄原胶添加量制成的 3D 打印材料的静态流变特性。由图 9A 可知随着剪切速率的增加不同黄原胶添加量的应力呈现不同的趋势,当黄原胶添加 4 g 时,其应力最大,此时材料硬度最大挤出困难,不适合作为草莓 3D 打印的材料。剪切稀化的食品,大多数是具有由巨大的链状分子构成的高分子胶体粒子,在低流速或者静止时,由于它们互相缠结,黏度较大,故而显得黏稠。然而流速变大时,这些比较散乱的链状粒子因为会受到流层之间的剪应力作用,减少了它们的互相钩挂,会发生滚动旋转进而收缩成团,于是表现为剪切稀化的现象^[19]。从图 9B 可以看出,随着剪切速率的增加,不同黄原胶添加量的材料黏度均明显降低,呈现出假塑性流体,具有较好的剪切变稀行为。

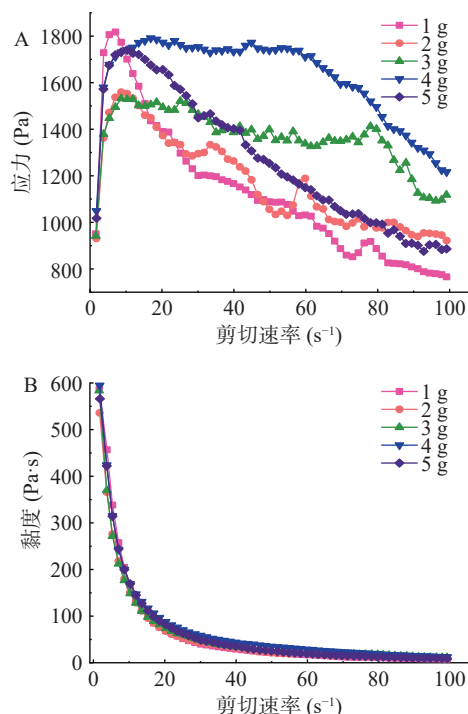


图 9 黄原胶添加量对草莓 3D 打印材料静态流变特性的影响

Fig.9 Effect of xanthan gum addition on static rheological properties of strawberry 3D printing materials

2.2.2 黄原胶添加量对 3D 打印产品偏差量的影响
添加不同质量的黄原胶对材料有不同程度的影响,图 10、图 11 分别为不同黄原胶添加量的 3D 打印样

品及产品偏差量。从图中可以看出黄原胶添加 2 g 时,上边长、下边长和高的偏差量最小,此时较好的还原了模型正方体,打印模型最准确。

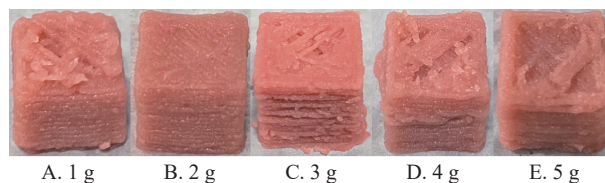


图 10 不同黄原胶添加量的 3D 打印样品

Fig.10 3D-printed samples of different xanthan gum additions

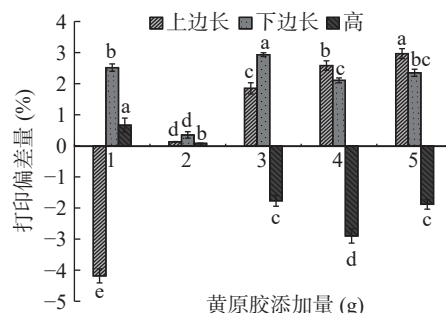


图 11 黄原胶添加量对 3D 打印偏差量的影响

Fig.11 Effect of xanthan gum addition on 3D printing deviation

2.2.3 黄原胶添加量对 3D 打印产品质构特性的影响
图 12 为不同黄原胶添加量的草莓 3D 打印产品质构特性。从图 12A 可以看出随着黄原胶添加量的逐渐增加,草莓 3D 打印产品的硬度先升高后又降低,添加 1 g 黄原胶所测样品的硬度最小为 1.1 N;添加 4 g 黄原胶所测样品的硬度最大为 1.62 N,此时是最

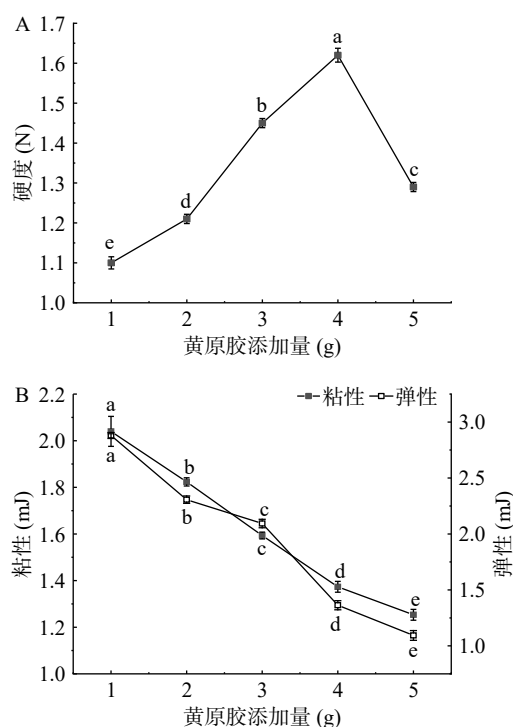


图 12 黄原胶添加量对草莓 3D 打印产品质构特性的影响

Fig.12 Effect of xanthan gum addition on texture properties of strawberry 3D printing products

不适合草莓 3D 打印样品的材料。添加不同量的黄原胶所测的硬度彼此之间差异显著($P<0.05$)。

图 12B 显示了不同黄原胶添加量的样品的粘性和弹性,可以看出样品的粘性和弹性随着不同黄原胶添加量的增加呈现相同趋势,均逐渐降低,黄原胶从 1 g 添加到 5 g,样品粘性从 2.04 mJ 降低到 1.25 mJ,减少了 0.79 mJ;样品弹性从 2.88 mJ 降低到 1.09 mJ,减少了 1.79 mJ。

2.2.4 黄原胶添加量对 3D 打印产品感官品质的影响 表 4 和图 13 为不同黄原胶添加量的 3D 打印产品的感官评价数据及雷达图。图中可以看出随着黄原胶从 1 g 添加到 5 g,结构和纹理评分先上升后下降,黄原胶的添加量直接影响 3D 打印产品的特性;通过实验,黄原胶添加量为 2 g 的时候感官评分最高,此时的 3D 打印产品每层结构略有塌陷、纹路较清晰、颜色淡粉、微有光泽、草莓果香不良、弹性好,质感弹牙,不易碎。

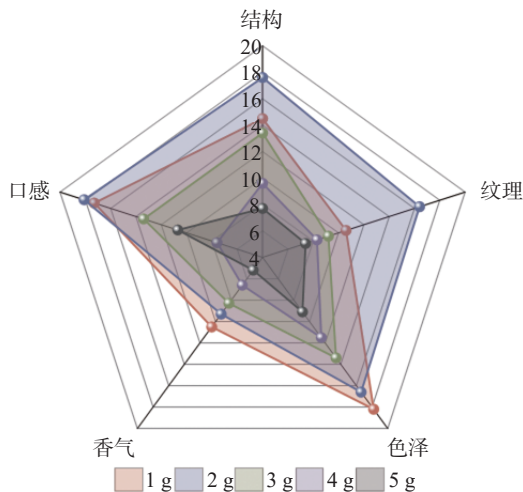


图 13 不同黄原胶添加量的 3D 打印产品感官评价雷达图
Fig.13 Sensory evaluation radar chart of 3D printing products with different xanthan gum content

2.3 K-卡拉胶添加量对草莓 3D 打印特性及产品品质的影响

2.3.1 K-卡拉胶添加量对草莓 3D 打印体系流变特性的影响 由图 14 为草莓 3D 打印体系不同 K-卡拉胶添加量的动态流变特性。从图 14A、B 中可以看出,随着 K-卡拉胶添加量的增多,储能模量和损耗模量均逐渐上升,呈正相关。说明 K-卡拉胶的逐渐

增多,该材料体系的弹性和粘性均逐渐升高,该材料体系逐渐趋于稳定。从图 14A、B 中还可以看出随着角频率的增加,储能模量、损耗模量都呈上升趋势,且储能模量高于损耗模量,说明打印材料更多的展示出弹性,打印材料具有良好的支撑能力。

由图 14C 可以看出,角频率的增加使得各组别均发生变化,均逐渐上升后又趋于稳定,随着 K-卡拉胶添加量的增加 $\tan\theta$ 也逐渐增加,说明材料逐渐更

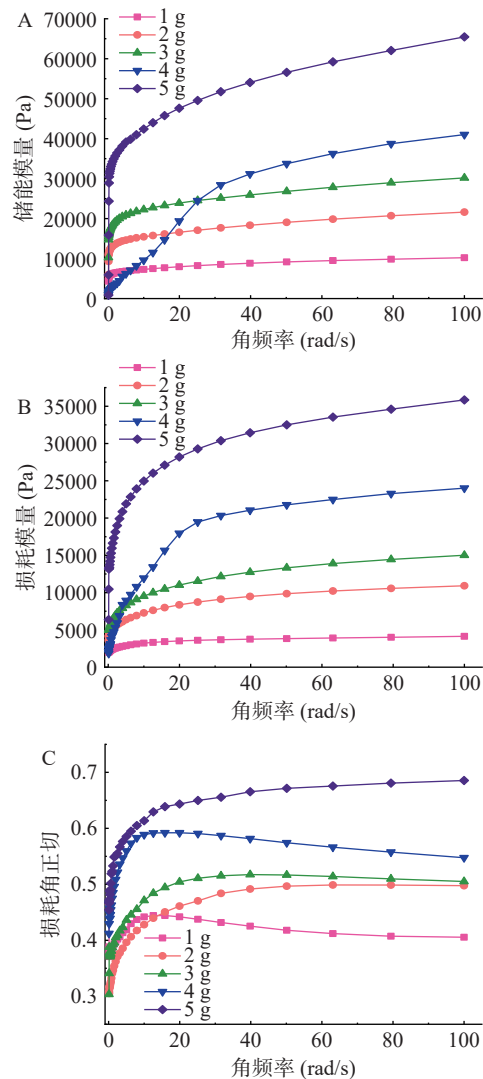


图 14 K-卡拉胶添加量对草莓 3D 打印材料动态流变特性的影响
Fig.14 Effect of K-carrageenan addition on dynamic rheological properties of strawberry 3D printing materials

表 4 黄原胶添加量对 3D 打印产品感官品质的影响

Table 4 Effect of xanthan gum addition on the sensory quality of 3D printing products

黄原胶添加量(g)	感官评价					
	结构(20)	纹理(20)	色泽(20)	香气(20)	口感(20)	总分(100)
1	14.5±0.66 ^b	10.6±0.48 ^b	18.2±0.35 ^a	10.5±0.50 ^a	17.3±0.54 ^{ab}	71.1±1.64 ^b
2	17.6±0.41 ^a	16.4±0.49 ^a	16.6±0.62 ^a	9.3±0.50 ^{ab}	18.1±0.49 ^a	78.0±0.14 ^a
3	13.4±0.32 ^b	9.2±0.32 ^{bc}	13.4±0.47 ^b	8.3±0.46 ^b	13.4±0.68 ^b	57.8±1.78 ^c
4	9.6±0.38 ^c	8.3±0.12 ^{cd}	11.5±0.43 ^c	6.6±0.44 ^c	7.6±0.36 ^d	43.6±0.43 ^d
5	7.7±0.52 ^d	7.4±0.40 ^d	9.1±0.43 ^d	5.2±0.18 ^c	10.7±0.45 ^c	40.2±0.68 ^d

趋向于体现为粘性,但图中 $\tan\theta$ 均 <1 ,说明材料更多的显示出弹性行为,呈现出固体性质。

如图 15 为不同 K-卡拉胶添加量制成的 3D 打印材料的静态流变特性。由图 15A 可知当 K-卡拉胶添加量由 1 g 增加到 5 g 时,应力也随之不断增大,应力代表了打印结构保持长期稳定的能力,说明材料逐渐变硬。从图 15B 可以看出,随着剪切速率的增加,不同 K-卡拉胶添加量的材料黏度均明显降低,呈负相关,展现出假塑性流体,具有较好的剪切变稀行为。

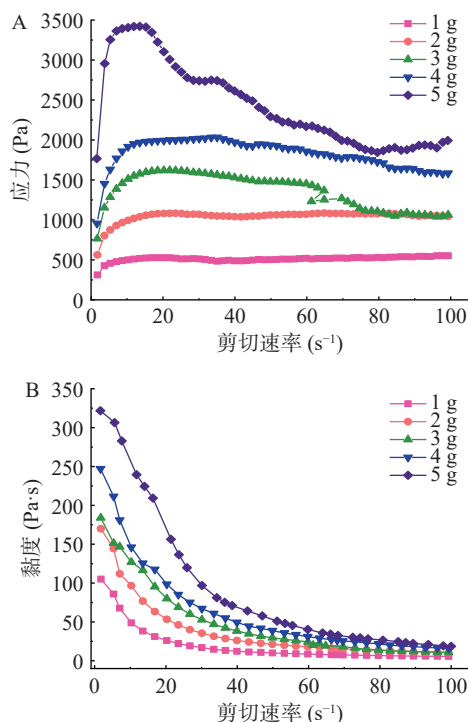


图 15 K-卡拉胶添加量对草莓 3D 打印材料静态流变特性的影响

Fig.15 Effect of K-carrageenan addition on static rheological properties of strawberry 3D printing materials

2.3.2 K-卡拉胶添加量对 3D 打印产品偏差量的影响 K-卡拉胶作为食品添加剂被广泛的应用于各种食品中^[20]。从图 16、图 17 中可以看出随着 K-卡拉胶添加量的不断增加,打印偏差量先降低后升高。从图中可以看出 K-卡拉胶添加 3 g 时,上边长、下边长和高的偏差量最小,打印产品最接近模型。

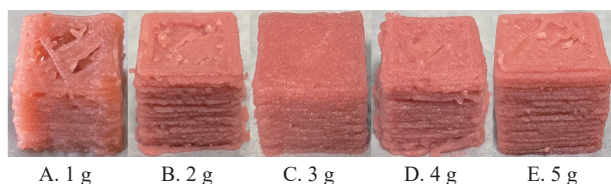


图 16 不同 K-卡拉胶添加量的 3D 打印样品

Fig.16 3D-printed samples of different K-carrageenan additions

2.3.3 K-卡拉胶添加量对 3D 打印产品质构特性的影响 图 18 为不同 K-卡拉胶添加量的草莓 3D 打

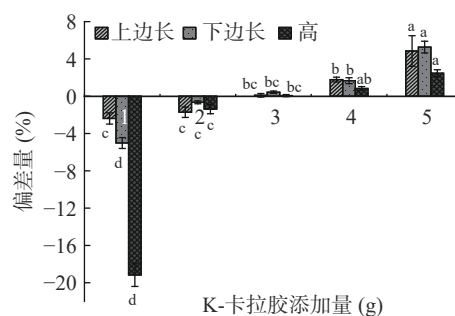


图 17 K-卡拉胶添加量对 3D 打印偏差量的影响

Fig.17 Effect of K-carrageenan addition on 3D printing deviation

印产品质构特性。从图 18A 可以看出随着 K-卡拉胶添加量从 1 g 增加到 5 g,草莓 3D 打印产品的硬度也显著增加($P<0.05$),呈现正相关的趋势,硬度从 0.45 N 增加到 2.26 N,共增加了 1.81 N。

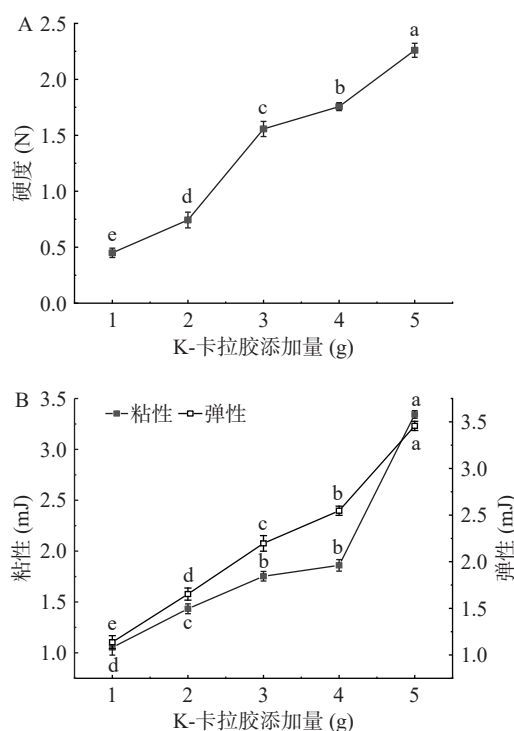


图 18 K-卡拉胶添加量对草莓 3D 打印产品质构特性的影响

Fig.18 Effect of K-carrageenan addition on texture properties of strawberry 3D printing products

不同 K-卡拉胶添加量的样品的粘性和弹性如图 18B 所示。由图中可以看出,样品的粘性随着不同 K-卡拉胶添加量的增加显著性增加($P<0.05$),从 1.05 mJ 增加到 3.34 mJ; K-卡拉胶添加量的增加使样品的弹性也逐渐增加,增加了 4.6 mJ,其中添加 3 和 4 g 的 K-卡拉胶,样品的弹性差异不显著($P>0.05$)。

2.3.4 K-卡拉胶添加量对 3D 打印产品感官品质的影响 表 5 和图 19 为不同 K-卡拉胶添加量的 3D 打印产品的感官评价数据及雷达图。图中可以看出随着 K-卡拉胶添加量的增加,结构、纹理和口感的评分先增大后减小;样品的色泽与香气的评分随着 K-卡拉胶添加量的增多却逐渐减小, K-卡拉胶添加

表 5 K-卡拉胶添加量对 3D 打印产品感官品质的影响

Table 5 Effect of K-carrageenan addition on the sensory quality of 3D printing products

K-卡拉胶添加量(g)	感官评价					
	结构(20)	纹理(20)	色泽(20)	香气(20)	口感(20)	总分(100)
1	8.5±0.67 ^c	10.7±0.27 ^c	17.4±0.50 ^a	15.5±0.35 ^a	12.7±0.50 ^b	64.8±1.41 ^b
2	16.6±0.50 ^a	13.5±0.46 ^b	15.4±0.45 ^b	12.2±0.35 ^b	16.5±0.72 ^a	74.3±0.35 ^a
3	17.6±0.66 ^a	17.4±0.65 ^a	13.4±0.71 ^c	10.5±0.35 ^c	18.3±0.50 ^a	77.2±1.11 ^a
4	11.6±0.55 ^b	11.4±0.46 ^c	11.4±0.44 ^d	7.2±0.36 ^d	11.0±0.87 ^b	52.6±0.80 ^c
5	5.4±0.54 ^d	6.3±0.52 ^d	8.6±0.61 ^e	5.2±0.46 ^e	7.5±0.50 ^c	33.0±2.17 ^d

3 g 的时候感官评分最高, 达到了 77.2 分, 此时的 3D 打印产品每层结构紧密、纹路清晰、颜色淡粉, 微有光泽、草莓果香不良、弹性好, 质感弹牙, 不易碎。

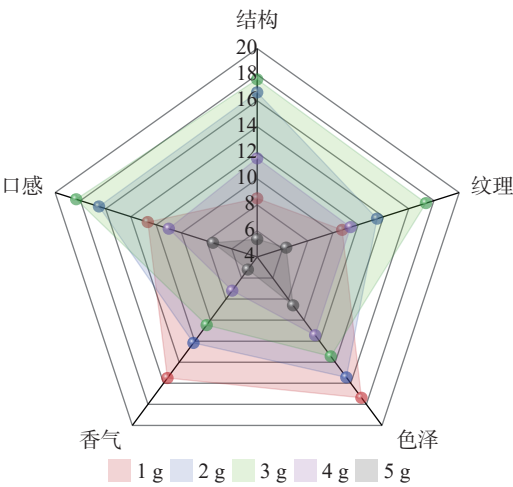


图 19 不同 K-卡拉胶添加量的 3D 打印产品感官评价雷达图

Fig.19 Sensory evaluation radar of 3D printing products with different K-carrageenan content

2.4 草莓 3D 打印产品配方体系的响应面优化试验结果

2.4.1 响应面试验设计及结果 根据单因素实验结果, 选择草莓浆添加量(A)、黄原胶添加量(B)、K-卡拉胶添加量(C)三个影响明显的因素, 以打印精度为响应值(Y), 按照表 6 进行响应面试验。

2.4.2 响应模型的建立与分析 使用软件 Design Expert 13.0 对实验结果进行分析, 得到的二元回归模型方程为:

$$Y=98.39+0.3538A-0.045B-0.3813C+1.88AB-0.64AC-0.4475BC-4.6A^2-3.01B^2-6.01C^2$$

使用方差分析对模型进行统计检验, 方差分析用于检验模型的要性和充分性。表 7 可以看出, 回归模型的方差分析表明该模型是非常显著的($P<0.0001$), 失拟项不显著($P=0.3385>0.05$), 表明回归方程拟合程度比较好。回归模型中的校正决定系数(R^2_{adj})为 0.9792, $R^2=0.9909$, 说明此回归方程的拟合效果较好, 误差较小, 用该方程模型可以预测草莓 3D 打印产品的打印精度。根据 F 值可知, 试验过程中对打印精度的影响大小依次为 K-卡拉胶>草莓浆>黄原胶。由 P 值的显著性分析可知, AB、 A^2 、 B^2 和

表 6 响应面试验设计及结果

Table 6 Response surface test design and results

实验号	因素			Y打印精度(%)
	A 草莓浆添加量(g)	B 黄原胶添加量(g)	C K-卡拉胶添加量(g)	
1	0	0	0	98.03
2	0	0	0	98.34
3	-1	0	-1	86.94
4	0	0	0	97.98
5	0	1	1	87.88
6	0	-1	1	89.44
7	0	0	0	98.17
8	1	0	1	87.32
9	-1	0	1	88.11
10	1	0	-1	88.71
11	0	-1	-1	89.96
12	-1	-1	0	91.95
13	-1	1	0	88.68
14	0	0	0	99.42
15	0	1	-1	90.19
16	1	-1	0	89.12
17	1	1	0	93.36

表 7 回归模型方差分析

Table 7 Analysis of variance of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	328.01	9	36.45	84.57	<0.0001	**
A	1.00	1	1.00	2.32	0.1713	
B	0.0162	1	0.0162	0.0376	0.8518	
C	1.16	1	1.16	2.70	0.1445	
AB	14.10	1	14.10	32.72	0.0007	**
AC	1.64	1	1.64	3.80	0.0922	
BC	0.8010	1	0.8010	1.86	0.2150	
A ²	89.25	1	89.25	207.09	<0.0001	**
B ²	38.06	1	38.06	88.31	<0.0001	**
C ²	152.29	1	152.29	353.35	<0.0001	**
残差	3.02	7	0.4310			
失拟项	1.61	3	0.5358	1.52	0.3385	
纯误差	1.41	4	0.3524			
综合	331.03	16	36.45			

注: *表示影响显著($P<0.05$); **表示影响极显著($P<0.01$)。

C^2 对 3D 打印精度有极显著影响($P<0.01$), 其余影响不显著($P>0.05$)。

2.4.3 响应面分析 图 20 为各因素之间交互作用对草莓 3D 打印精度影响的响应曲面及等高线图。响应曲面图在水平方向落下的投影是等高线, 等高线若呈椭圆形, 表示这两因素有极为显著的交互作用, 呈

圆形则表示不显著;各因素响应曲面坡度的陡峭程度反映该因素对草莓 3D 打印精度的影响程度,越陡峭,说明影响越大^[21-22]。因此,综合以上对等高线和响应曲面图进行分析可以得出:草莓浆添加量和黄原胶添加量之间交互作用极为显著,其他因素之间的交互作用均不显著,且三者中 K-卡拉胶添加量对草莓

3D 打印精度影响最显著,其次是草莓浆添加量,影响最小的是黄原胶添加量。

2.4.4 最优工艺条件预测及验证 通过 Design-Expert 13.0 软件对实验数据进行优化预测,得到草莓 3D 打印产品的最佳工艺配方为草莓浆添加量 40.21 g,黄原胶添加量 2.01 g,K-卡拉胶添加量 2.97 g,

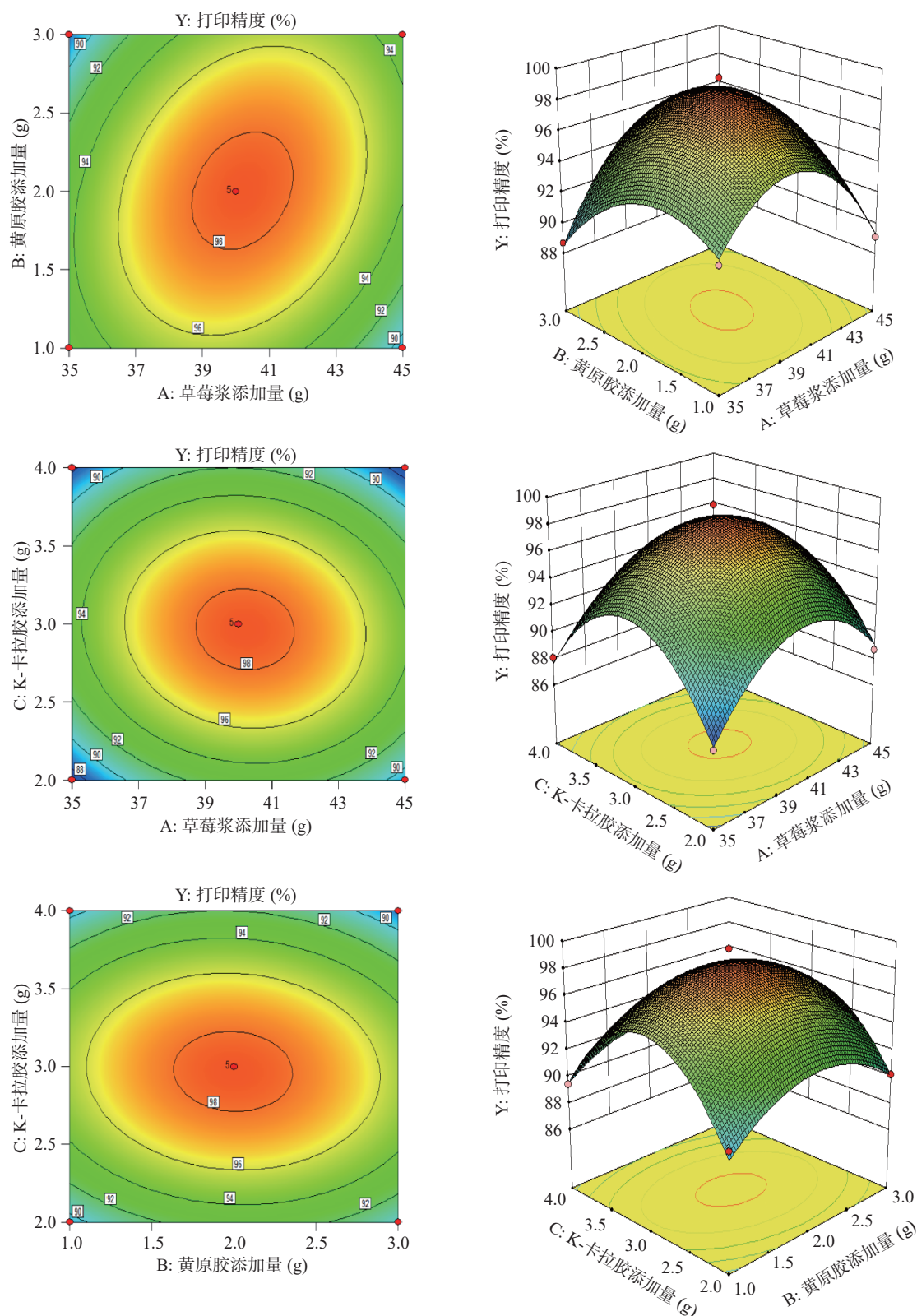


图 20 三个因素之间交互作用对草莓 3D 打印精度的等高线图及响应曲面图

Fig.20 Contour map and response surface map of the interaction of three factors on the 3D printing accuracy of strawberries

该工艺条件下草莓 3D 打印产品打印精度预测值为 $98.39 \pm 0.43\%$ 。结合实际操作,选取各个配方添加量为草莓浆添加量 40 g,黄原胶添加量 2 g,K-卡拉胶添加量 3 g,测得草莓 3D 打印产品打印精度为 98.39% ,与模型预测值非常接近,说明该模型可用于草莓 3D 打印产品的配方优化。

3 结论

本文以草莓浆、黄原胶、K-卡拉胶为配料,利用单因素及响应面优化试验,得到了结构最好、与设置模型相差最小的草莓浆打印产品的配方。结果表明,实验过程中不同原料对打印精度的影响大小依次为 K-卡拉胶>草莓浆>黄原胶,最佳工艺配方为草莓浆添加量 40 g,黄原胶添加量 2 g,K-卡拉胶添加量 3 g,测得草莓 3D 打印产品打印精度为 $98.39 \pm 0.43\%$,与模型预测值非常接近。该配方无需使用色素,使产品呈现自然色泽,同时为拓展草莓的应用场景提供了新的思路和借鉴。

© The Author(s) 2024. 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] CYBULSKA J, DROBEK M, PANEK J, et al. Changes of pectin structure and microbial community composition in strawberry fruit (*Fragaria×ananas* Duch.) during cold storage[J]. *Food Chemistry*, 2022, 381: 132151.
- [2] 钟正丹, 赵长青, 赵兴秀, 等. 草莓深加工研究进展[J]. *农产品加工*, 2015, 385(11): 61–64. [ZHONG Zhengdan, ZHAO Changqing, ZHAO Xingxiu, et al. Research progress of strawberry deep processing[J]. *Agricultural Products Processing*, 2015, 385(11): 61–64.]
- [3] 师平, 白亚琼. 3D 打印技术在食品加工领域中的应用[J]. *食品工业*, 2021, 42(10): 231–235. [SHI Ping, BAI Yaqiong. 3D application of printing technology in the field of food processing[J]. *Food Industry*, 2021, 42(10): 231–235.]
- [4] WILMS P, DAFFNER K, KERN C, et al. 2021. Formulation engineering of food systems for 3D-printing applications-A review[J]. *Food Research International*, 2021, 148: 110585.
- [5] KEWUYEMI Y O, KESA H, ADEBO O A. Trends in functional food development with three-dimensional(3D) food printing technology: Prospects for value-added traditionally processed food products[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 62(28): 31–38.
- [6] 周莎莎, 杨晓溪, 李翠平, 等. 添加剂在食品 3D 打印中的应用现状[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(6): 41–48. [ZHOU Shasha, YANG Xiaoxi, LI Cuiping, et al. Application status of additives in food 3D printing[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(6): 41–48.]
- [7] SUN C H, SUNDARAM G, MARK P R. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloids* 2007, 7: 555–564.
- [8] WILSON S A, CROSS L M, PEAK C W, et al. Shear-thinning and thermo-reversible nanoengineered inks for 3D bioprinting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 50: 43449–43458.
- [9] 魏林林. 马铃薯食品 3D 打印设备的设计与试验研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2022. [WEI Linlin. Design and experimental study of 3D printing equipment for potato food[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2022.]
- [10] LIU Z B, ZHANG M, BHESH B. Effect of gums on the rheological, microstructural and extrusion printing characteristics of mashed potatoes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117: 1179–1187.
- [11] 陈佳楠, 冯敏, 张超, 等. 复合酶对草莓出汁率和澄清度的影响[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(19): 27–35. [CHEN Jianan, FENG Min, ZHANG Chao, et al. Effects of complex enzymes on juice yield and clarity of strawberries[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(19): 27–35.]
- [12] 王浩. 超高压处理对蓝莓凝胶体系 3D 打印特性的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020. [WANG Hao. Study on the effect of ultra-high pressure treatment on the 3D printing characteristics of blueberry gel system[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.]
- [13] 郭辉. 典型粘弹性材料力学特征及率温耦合本构关系[D]. 西安: 西北工业大学, 2020. [GUO Hui. Mechanical characteristics and rate-temperature coupling constitutive relationship of typical viscoelastic materials[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2020.]
- [14] 韩蓉, 焦阳. 基于蛋白质和碳水化合物类原料的挤出式 3D 食品打印技术研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(2): 297–306. [HAN Rong, JIAO Yang. Research progress of extruded 3D food printing technology based on protein and carbohydrate raw materials[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2023, 49(2): 297–306.]
- [15] 郑文祺, 蒙珍妮, 李红波, 等. 木耳-鸡骨粉混合凝胶体系的 3D 打印及质构特性调控[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 1–8. [ZHENG Wenqi, MENG Jenny, LI Hongbo, et al. 3D printing and texture characteristics regulation of fungus-chicken bone meal mixed gel system[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(6): 1–8.]
- [16] CHEN Zhe, ZHAO Donghao, LIU Binhong, et al. 3D Printing of multifunctional hydrogels[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900971.
- [17] 戴妍, 袁莹, 张静, 等. 食品 3D 打印技术在现代食品工业中的应用进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(7): 35–42. [DAI Yan, YUAN Ying, ZHANG Jing, et al. Application progress of food 3D printing technology in modern food industry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(7): 35–42.]
- [18] 张雅媛, 洪雁, 顾正彪, 等. 玉米淀粉与黄原胶复配体系流变和凝胶特性分析[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(9): 357–362. [ZHANG Yayuan, HONG Yan, GU Zhengbiao, et al. Rheological and gel characteristics analysis of corn starch and xanthan gum compounding system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9): 357–362.]
- [19] 杨庆余, 王妍文, 李响, 等. 基于食品 3D 打印技术的食品原料研究及应用[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(8): 1–7. [YANG Qingyu, WANG Yanwen, LI Xiang, et al. Research and application of food raw materials based on food 3D printing technology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(8): 1–7.]
- [20] 袁超, 桑璐媛, 刘亚伟. κ -卡拉胶的功能特性及其应用研究

进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(4): 118-123.
[YUAN Chao, SANG Luyuan, LIU Yawei. Functional characteristics of κ -carrageenan and its application research progress[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 37(4): 118-123.]

[21] 刘月云, 盛信仁, 张静. 基于响应面法 PLA 的 3D 打印工艺参数优化 [J]. 模具制造, 2019, 19(11): 69-71. [LIU Yueyun, SHENG Xinren, ZHANG Jing. Optimization of 3D printing process

parameters based on response surface PLA[J]. Mold Manufacturing, 2019, 19(11): 69-71.]

[22] 崔国庭, 王缎, 刘向丽, 等. 响应面法优化草莓酵素的发酵工艺及其生物活性初探 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(9): 143-148.

[CUI Guoting, WANG Duan, LIU Xiangli, et al. Preliminary study on the fermentation process and biological activity of strawberry enzyme optimization by response surface method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(9): 143-148.]