



木薯淀粉对金线鱼鱼糜 3D 打印效果的影响

仪淑敏¹, 梁丰¹, 杨领¹, 李学鹏¹, 励建荣^{1*},
米红波¹, 谢晶², 于建洋³, 王明丽⁴, 周小敏⁵, 胡京徽⁶

- (1. 渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 国家鱼糜及鱼糜制品加工技术研发分中心, 辽宁锦州 121013;
2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306;
3. 荣成泰祥食品股份有限公司, 农业农村部冷冻调理海洋食品加工重点实验室, 山东威海 264309;
4. 蓬莱京鲁渔业有限公司, 山东烟台 265600;
5. 浙江兴业集团有限公司, 浙江舟山 316101;
6. 辽宁农产品交易中心(集团)有限公司, 辽宁沈阳 110032)

摘要: 以金线鱼鱼糜为研究对象, 通过添加木薯淀粉能使鱼糜制品的凝胶特性得到改善, 持水性和弹性得以提升, 实验从表观黏度和流变特性(输送难易程度)、打印效果(外观形貌、定型性)、鱼糜制品凝胶特性 3 个方面研究了木薯淀粉对金线鱼鱼糜 3D 打印效果的影响。采用质构分析、低场核磁分析、流变分析、成型效果分析方法, 对凝胶强度、质构特征、持水性、水分分布及组成、表观黏度、动态流变进行测定。结果显示, 随着木薯淀粉添加量的增加, 金线鱼鱼糜浆料的凝胶强度、硬度、弹性、持水性均呈先上升后下降的趋势, 在木薯淀粉添加量为 2% 时达到最高值, 较对照组相比分别提高了 113.63%、249.00%、28.00% 和 9.14%。鱼糜中的不易流动水(T_{23})相对含量在木薯淀粉添加量为 2% 时达到最高, T_{23} 峰比例为 0.98。随着木薯淀粉添加量的增加, 鱼糜浆料的表观黏度和屈服应力上升, 浆料的弹性模量(G')和损失模量(G'')随着木薯淀粉添加量的增加呈先上升再下降的趋势, 在木薯淀粉浓度为 3% 时达到最高, 损失正切($\tan\delta$)在淀粉浓度为 2% 时达到最高。研究表明, 在木薯淀粉添加量为 2% 时, 鱼糜 3D 打印的效果最佳。本研究对鱼糜 3D 打印有积极指导意义, 为实现食品领域 3D 打印的实用化、广泛化、多样化提供了参考。

关键词: 金线鱼; 鱼糜; 3D 打印; 木薯淀粉; 凝胶性能; 流变特性

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

3D 打印技术是一项将原材料按照预先设定好的图形通过 3D 打印机分层制造并逐层叠加的技术^[1]。由于该技术具有高效、低浪费、设备简单易体积小、后期维护方便等优点, 已普遍应用

于材料、医疗、建筑、汽车等领域^[2]。目前 3D 打印技术在食品领域的应用越来越普遍, 如巧克力、糖霜、奶酪、淀粉等已经可以应用在 3D 打印技术当中^[3-5], 但其他原料的开发还需进一

收稿日期: 2021-05-14 修回日期: 2021-06-15

资助项目: 国家自然科学基金(31972107); 辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(XLYC1907040, XLYC1807133)

第一作者: 仪淑敏(照片), 从事水产品贮藏加工及质量安全控制研究, E-mail: yishumin@163.com

通信作者: 励建荣, E-mail: lijr6491@163.com



步研究。

鱼糜是一种蛋白含量高、营养价值丰富、口感风味兼具的食品原料,深受大众喜爱。鱼糜也是一种很常见的假塑性非牛顿流体,具有剪切稀化行为,同时在受热的条件下可以形成固体性质的凝胶体,是一种非常好的熔融沉积型3D技术的原材料^[6]。淀粉是鱼糜产品中常用的配料之一,木薯淀粉是一种大分子多糖,在鱼糜制品加工中可用作增稠剂、持水剂与黏合剂,能使鱼糜制品凝胶特性得到改善,持水性和弹性得以提升^[5,7]。因此向鱼糜中添加木薯淀粉能够改善鱼糜3D打印特性。然而,木薯淀粉的添加量对鱼糜3D打印的表观黏度、流变特性(输送难易程度)、打印效果(外观形貌、定型性)及凝胶特性存在差异。本研究以不同木薯淀粉添加量的金线鱼鱼糜为对象,探究鱼糜3D打印的凝胶强度、质构、持水性、水分分布、流变特性及成型效果,筛选最适木薯淀粉添加量,以期鱼糜凝胶体系的3D打印提供参考,同时将食品3D打印技术与5G或者人工智能技术相结合,使食品的加工产业实现高效化、智能化。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

金线鱼鱼糜(AA级):青岛锦灿食品有限公司;食盐:北京中盐集团有限公司;木薯淀粉:广州建科生物科技有限公司。UMC5斩拌混合乳化多功能一体机:德国Stephan机械有限公司;Biofuge Stratos型高速冷冻离心机:赛默飞世尔科技(中国)有限公司;MCR 302流变仪:奥地利Anton Paar公司;TA.XT.Plus型质构仪:英国Stable Micro System公司;FJ200-SH数显高速分散均质机:上海标本模型厂;FSE2 3D打印机:昆山博力迈3D打印科技有限公司;INMI20型核磁共振成像仪:上海纽迈电子科技有限公司。

1.2 木薯淀粉糊的制备

将木薯淀粉和蒸馏水按照1:4的比例混匀,在水浴锅中加热至80℃,充分搅拌至完全糊化,待回复室温后使用。

1.3 鱼糜浆料的制备

将鱼糜从-20℃冰箱中取出,静水解冻。解冻后将鱼糜切成长方体状(10 cm×5 cm×5 cm)

放入斩拌机中,整个斩拌过程在10℃以下、-0.6 Pa真空条件下进行。先空斩3 min,加入1.5%的食盐继续斩拌3 min,再添加木薯淀粉糊(0%、1%、2%、3%、4%)并调节水分含量至80%,继续斩拌3 min。将鱼糜取出至蒸煮袋中封口,在4℃条件下保存12 h后取出。

1.4 鱼糜3D打印参数

利用Host V 0.95 F软件对3D打印机进行调试和控制。将样品CAD模型(格式为STL)导入软件,并在调整正确尺寸后放置在模型板上。设定喷嘴直径为1.5 mm,层高值为1.5 mm,打印高度为5 mm,打印速率为30 mm/s,打印温度在35~45℃,出料速率为0.003 cm³/s。打印后不需加热。

1.5 凝胶强度的测定

参考仪淑敏等^[8]的方法。样品前处理:将样品切为直径2.5 cm、高2.5 cm的圆柱体,于室温下放置30 min后,利用质构仪对凝胶强度进行测定。每组样品(木薯淀粉添加量分别为0%、1%、2%、3%、4%),做10次平行试验。参数设定:探头型号P/5S,测定速率为1 mm/s,穿刺距离为15 mm,触发力为10 g。

1.6 质构的测定

样品前处理同“凝胶强度的测定”。采用质构仪的TPA模式进行测定。参数设定:探头型号为P/50,测定速率为1 mm/s,形变量为30%,压力为5 g,以此来测得打印材料的质构特性。

1.7 持水性的测定

参考仪淑敏等^[9]的方法。将样品切成5 mm薄片,准确称量(m_1),用3层滤纸包好后将样品放入50 mL离心管中,在4℃条件下离心(5 000 r/min, 15 min)后取出,精确称量离心后质量(m_2)。每组样品做4次平行试验。持水性的计算公式^[10]:

$$\text{持水性}(\%) = m_2/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.8 凝胶水分分布状态分析

样品放置于室温下30 min后,制成圆柱体(高30 mm,直径10 mm)放入核磁管,采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)脉冲序列进行横向弛豫时间(T_2 ,代表横向弛豫时间,可以用 T_2 表示水分分布)的测定。参数设定:SW=100 kHz,

SF=22 MHz, P90=14 μ s, τ =150 μ s, TR=2 000 ms, EchoCnt=4 000, NS=8, 每组 3 个平行。

1.9 表观黏度和静态剪切流变的测定

采用流变仪对表观黏度和静态剪切流变进行测定。表观黏度参数设定: 时间 60 s, 温度为 25 $^{\circ}$ C, 固定剪切速率为 1 s^{-1} , 平板直径为 20 mm, 间隙为 1 mm; 以此来测定打印材料的表观黏度, 每个样品做 5 次平行, 取平均值。

静态剪切流变的测定: 设定温度为 25 $^{\circ}$ C, 采用直径为 20 mm 的平板, 在 1 mm 的间隙下和 0.1~150.0 s^{-1} 扫描范围的剪切速率对静态剪切流变曲线进行测定。通过 Herschel-Bulkley 的数学模型对数据进行整合计算^[11]:

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (2)$$

式(2)中, 剪切应力(τ)、屈服应力(τ_0)、剪切速率(γ)、流动指数(n)、稠度系数(K)是衡量材料非牛顿流体性质的重要条件。

1.10 动态剪切流变的测定

将样品置于室温中稳定 30 min 后进行测定, 设定温度 25 $^{\circ}$ C, 采用直径为 40 mm 的平板, 间隙为 1 mm, 将应变设置为 0.2%(线性黏弹区内), 扫描频率设置为 0.1~10.0 Hz, 进行动态流变曲线的测定。

1.11 打印效果

将样品放入打印机料斗, 利用 Host 软件进行参数设定并进行打印。

1.12 数据分析

使用 SPSS 19.0 软件处理数据之间的误差, Duncan 氏多重比较分析法对数据进行显著性分析, 同组数据标有相同的字母表示差异不显著 ($P>0.05$), 标有不同的字母表示差异显著 ($P<0.05$)。使用软件 Origin 9.0 软件绘图。

2 结果

2.1 木薯淀粉对金线鱼鱼糜浆料凝胶强度的影响

随着木薯淀粉添加量的上升, 金线鱼鱼糜浆料的凝胶强度、破断距离、破断力呈先上升后下降的趋势, 在木薯淀粉浓度为 2% 时均达到最高, 凝胶强度为 594.58 g \cdot mm, 相比于对照组

的 278.32 g \cdot mm, 提高了 113.63%, 且凝胶的破断力为 90.29 g, 与对照组相比提高了 35.82%, 破断距离为 6.56 mm, 与空白组相比提高了 56.56% (图 1)。研究结果证实了一定浓度的木薯淀粉对金线鱼鱼糜浆料的凝胶强度具有促进作用。

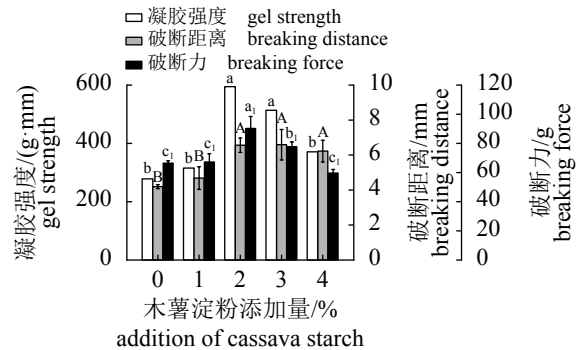


图 1 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜浆料凝胶强度的影响

不同字母表示不同处理组之间存在差异显著 ($P<0.05$), 下同

Fig. 1 Effects of different additive amount of cassava starch on the gel strength of *N. virgatus* surimi

Different letters indicate significant difference between different treatment groups ($P<0.05$), the same below

2.2 木薯淀粉对金线鱼鱼糜质构的影响

质构特性是评价鱼糜凝胶感官品质的重要参数, 随着木薯淀粉浓度的上升, 鱼糜的硬度、弹性、胶着度、咀嚼度呈先上升后下降趋势^[12], 而木薯淀粉对于浆料的黏聚性并无显著影响 ($P>0.05$), 浆料的咀嚼度和胶着度取决于浆料的硬度、黏聚性、弹性; 在木薯淀粉添加量为 2% 时, 硬度和弹性达到最高, 分别为 119.196 和 0.92 g (表 1), 相比于对照组浆料提高了 249% 和 28%, 表明了一定范围的木薯淀粉浓度对浆料的硬度和弹性具有改善作用^[13]。

2.3 木薯淀粉对金线鱼鱼糜持水性的影响

持水性能能够直观反映出凝胶网络对水的束缚能力, 浆料的持水性随着木薯淀粉添加量的上升, 呈先上升再下降的趋势, 在木薯淀粉添加量为 2% 时达到最高, 为 80.49%, 相比于对照组提高了 9.14% (图 2), 表明添加一定量的木薯淀粉糊可以改善浆料内部凝胶系统的持水性, 淀粉大颗粒填充在网状结构之间使其更加致密, 增加了对一些游离水分的束缚能力, 同时木薯淀粉中的支链淀粉较多, 其黏性较大, 可促进蛋白的交联。

表 1 木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜质构特性的影响

Tab. 1 Effects of different additive amount of cassava starch on the texture of the *N. virgatus surimi*

木薯淀粉添加量/% amount of cassava starch	硬度/g hardness	弹性 elasticity	胶着度 adhesiveness	黏聚性 cohesiveness	咀嚼度/(g·mm) chewiness
0	340.58±75.20 ^d	0.72±0.130 ^b	252.03±48.57 ^b	0.74±0.029 ^a	181.46±25.44 ^b
1	671.57±91.66 ^c	0.87±0.069 ^a	490.25±54.99 ^a	0.73±0.006 ^a	426.52±34.20 ^b
2	119 1.96±179.21 ^a	0.92±0.018 ^a	929.73±23.30 ^a	0.78±0.013 ^a	855.35±20.28 ^a
3	884.59±56.41 ^b	0.82±0.086 ^{ab}	663.44±12.97 ^{ab}	0.75±0.023 ^a	544.02±85.01 ^{ab}
4	823.99±71.48 ^{bc}	0.73±0.096 ^b	650.95±21.44 ^b	0.79±0.003 ^a	475.19±12.30 ^b

注：结果以平均值±SD表示，同一列不同字母表示有显著性差异(P<0.05)，下同

Notes: the results are based on the mean±SD, there are significant difference, between different letters in the same column (P<0.05), the same below

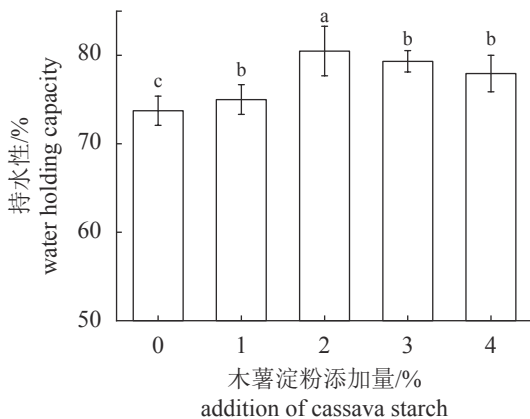


图 2 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜持水性的影响

Fig. 2 Effects of different additive amount of cassava starch on the water holding capacity of *N. virgatus surimi*

2.4 木薯淀粉对金线鱼鱼糜水分分布及组成的影响

在 1~10 000 ms 的弛豫时间 (T₂) 内出现了 4 个特征峰 (图 3)，分别为单分子层水 (T₂₁)、结合水 (T₂₂)、不易流动水 (T₂₃) 和自由水 (T₂₄)。从 T₂ 峰比例 (表 2) 可以看出，木薯淀粉对于浆料内部的单分子层水并无显著性影响 (P>0.05)，而浆料的结合水含量随着木薯淀粉浓度的提升而提升，可能是由于木薯淀粉颗粒在糊化后，形成了较多的大分子，同时蛋白在经过斩拌后展开更多的蛋白残基暴露，与这些残基结合的水分占比上升；T₂₃ 的占比呈先上升后下降的趋势，与持水性变化趋势相一致，在木薯淀粉添加量为 2% 时占比为最高，相比于对照组提高了 4.26%。T₂₄ 的变化趋势与 T₂₃ 变化趋势相反，自由水向

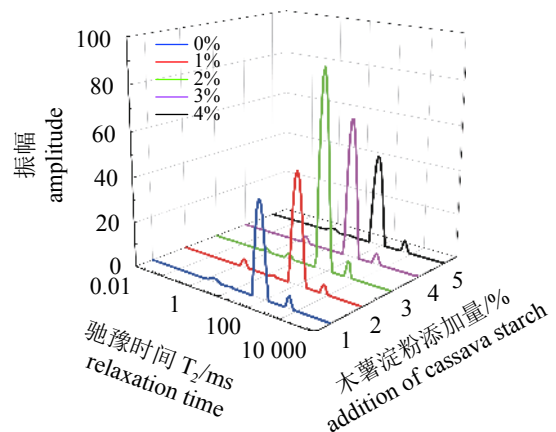


图 3 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜弛豫时间的影响

Fig. 3 Effects of different additive amount of cassava starch on the relaxation time of *N. virgatus surimi*

不易流动水发生转变。

2.5 木薯淀粉对金线鱼鱼糜表观黏度和静态剪切的影响

表观黏度表示的是在一定速率变化梯度内，剪切应力和剪切速率的比值。在 FDM 3D 打印系统内，浆料受到旋转挤压，发生剪切稀化，使浆料表观黏度下降。图 4 可见，实验组与对照组相比黏度均有提高，因此，木薯淀粉的添加可以一定程度地改善鱼糜浆料的表观黏度。非震荡区 Herschel-Bulkley 模型拟合的结果 (表 3) 可以看出，随着木薯淀粉浓度的增长，鱼糜浆料的屈服应力呈上升趋势，浆料的流动性上升，这是由于大的淀粉颗粒和分子之间形成滚动摩擦，使分子在被剪切时的阻力减小，更易被挤出。

表 2 木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜水分分布的影响

Tab. 2 Effects of different additive amount of cassava starch on the moisture distribution of the *N. virgatus surimi*

木薯淀粉添加量/% amount of cassava starch	T_{21} 峰比例 T_{21} peak proportion	T_{22} 峰比例 T_{22} peak proportion	T_{23} 峰比例 T_{23} peak proportion	T_{24} 峰比例 T_{24} peak proportion
0	0.015 8±0.001 7 ^a	0.004 0±0.000 4 ^a	0.94±0.004 ^b	0.031±0.003 3 ^a
1	0.014 3±0.001 8 ^a	0.005 7±0.000 4 ^b	0.96±0.017 ^{ab}	0.020±0.002 5 ^{ab}
2	0.002 0±0.004 5 ^a	0.006 0±0.000 8 ^b	0.98±0.012 ^a	0.012±0.001 3 ^b
3	0.025 7±0.001 3 ^a	0.006 3±0.000 4 ^b	0.95±0.018 ^{ab}	0.018±0.001 1 ^{ab}
4	0.021 4±0.009 1 ^a	0.006 6±0.000 5 ^b	0.95±0.016 ^b	0.022±0.002 9 ^a

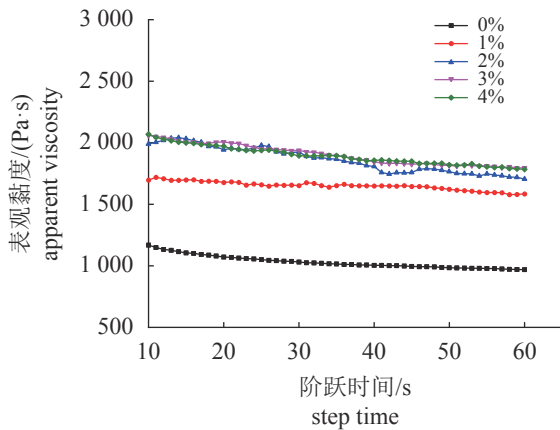


图 4 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜表观黏度的影响

Fig. 4 Effects of different additive amount of cassava starch on the apparent viscosity of *N. virgatus surimi*

2.6 木薯淀粉对金线鱼鱼糜动态剪切的影响

金线鱼鱼糜在添加不同浓度的木薯淀粉糊后, 鱼糜浆料的弹性模量 (G') 均高于损耗模量 (G''), 损失正切 ($\tan\delta$) 的值小于 1, 表明了 3D 打印后的鱼糜浆料是以弹性为主的体系, 并存在一定的刚性且具有类固体特征, 打印中样品沉积成型时鱼糜层与层之间不易塌陷 (图 5)。随着

木薯淀粉添加量的增加, 金线鱼鱼糜凝胶系统的 G' 和 G'' 呈先上升后下降的趋势, 在木薯淀粉添加量为 3% 时达到最高。 G' 的上升表明在 3D 打印过程中浆料的弹性增加, 其流动性变差。

$\tan\delta$ 在木薯淀粉浓度为 2% 时减小至最低值, 此时浆料的凝胶强度最高, 浆料的黏性特质变差, 且流动性降低, 但是随着剪切的推移损失正切的曲线大幅度上升, 说明在剪切过程中浆料的黏性特质和流动性逐渐增强, 对于 3D 打印中的剪切稀化现象有一定缓解作用。

2.7 木薯淀粉对金线鱼鱼糜打印效果的影响

不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜 3D 打印效果的影响如图 6 所示, 从第一排主视图中可以看出, 随着木薯淀粉浓度的增加, 样品表面的塌陷情况逐渐减弱, 在木薯淀粉为 3% 时塌陷程度开始增强, 随着木薯淀粉含量的升高, 层与层之间的连接逐渐得到改善。从第二排侧视图中可以看出, 空白组的侧面层与层之间的连接较差, 阶梯化的现象严重, 随着木薯淀粉含量的升高, 层与层之间的连接逐渐得到改善, 在木薯淀粉浓度为 2% 时, 层与层之间的连接较完整, 几乎无阶梯化现象, 分析其原因可能是木薯淀粉中支链淀粉的占比较高, 糊化后支链上

表 3 木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜 Herschel-Bulkley 参数的影响

Tab. 3 Effects of different additive amount of cassava starch on the Herschel-Bulkley parameters of the *N. virgatus surimi*

木薯淀粉添加量/% amount of cassava starch	τ_0	K	n	R^2
0	421.33±3.26 ^a	164.13±1.05 ^a	0.58±0.02 ^e	0.998
1	482.56±4.30 ^b	192.67±2.10 ^b	0.54±0.02 ^d	0.998
2	523.42±1.69 ^c	224.15±4.03 ^c	0.52±0.02 ^e	0.997
3	579.51±4.33 ^d	276.69±3.12 ^d	0.46±0.03 ^b	0.996
4	606.37±6.78 ^c	325.97±4.82 ^e	0.40±0.06 ^a	0.996

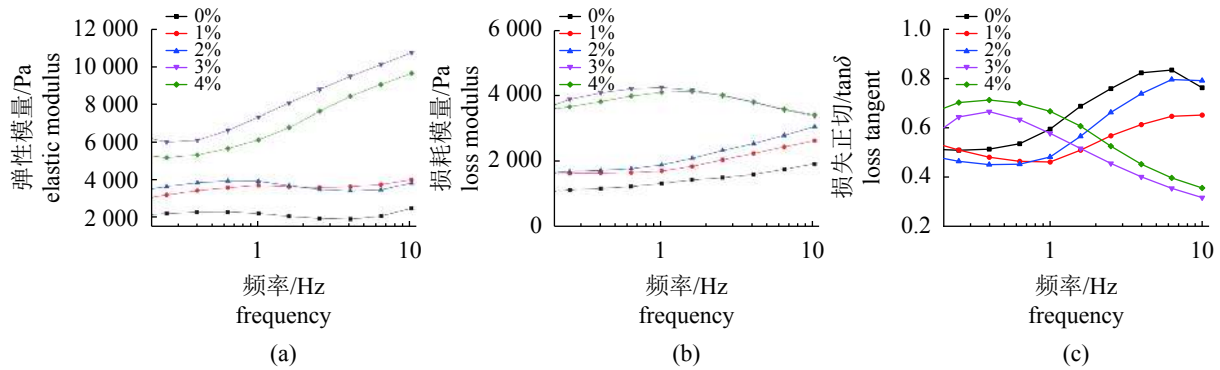


图 5 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜动力学流变的影响

Fig. 5 Effects of different additive amount of cassava starch on the dynamic rheological properties of *N. virgatus surimi*

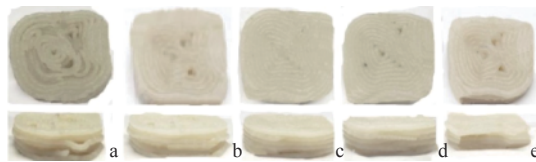


图 6 不同木薯淀粉添加量对金线鱼鱼糜 3D 打印效果的影响

从左至右为不同木薯淀粉添加量的金线鱼鱼糜打印效果 (a, b, c, d, e 分别代表 0%, 1%, 2%, 3% 和 4%)

Fig. 6 Effects of different additive amount of cassava starch on the 3D printing of *N. virgatus surimi*

From left to right, the printing effect of *N. virgatus surimi* with different amount of cassava starch (a, b, c, d, e represents 0%, 1%, 2%, 3% and 4% respectively) are shown

出现较多感官性较强的残基, 因此增强了浆料的黏度, 使层与层之间的黏连更加稳定。

3 讨论

本研究利用 3D 打印技术结合水产品加工方式对传统鱼糜制品的品质进行改善。小麦淀粉可以改善虾肉糜物料特性及其 3D 打印适应性, 添加 6% 的小麦淀粉增加了样品的硬度、黏附性和弹性, 使得样品易于从喷头挤出, 且提高了打印精确性, 有助于维持打印产品的形状和改善打印的稳定性^[5]。金立明等^[6]对不同打印条件的鱼糜 3D 打印成型效果分析发现, 当填充密度大于 60%, 分层高度、打印速率和喷嘴孔径分别为 0.8 mm、35 mm/s 和 1.2 mm 时, 鱼糜浆料体系的 3D 打印能够打印出品质较好、精度较高的成型样品。本研究讨论了不同添加量的木薯淀粉对 3D 打印金线鱼糜的影响, 并分析了木薯淀粉对金线鱼鱼糜浆料凝胶性能、表观黏度、动力

学流变以及水分分布的作用。

在 FDM 3D 打印中, 浆料凝胶强度的高低决定了样品成型的好坏, 一定范围内的凝胶强度可以减少物料丝挤出胀大和样品表面阶梯化的现象^[14]。样品凝胶强度随着木薯淀粉添加量变化的原因可能是由于淀粉经过充分糊化后, 其颗粒大量吸水并膨胀, 此外, 鱼糜在斩拌时, 内部的蛋白大分子开始舒展, 包裹了体积较大的淀粉颗粒, 蛋白发生交联后形成冷凝胶, 此时大的淀粉颗粒填充在凝胶网状结构中, 使凝胶基质更加紧致, 网状结构更加致密、稳定^[15]。当木薯淀粉的添加量大于 2% 时, 随着淀粉浓度的提高, 浆料内部的蛋白相对浓度降低, 交联反应的底物减少, 导致凝胶强度下降^[16], 这是由于支链淀粉占比较高, 在糊化并冷却后不易形成凝胶, 也导致了浆料的凝胶强度下降^[17]。淀粉浓度升高, 直链淀粉的含量因此增加, 与支链淀粉之间的共结晶作用增强, 降低了样品的凝胶强度^[18]。

浆料的质构特性对 3D 打印的效率和打印机螺旋杆的损耗存在不同程度的影响, 当浆料的硬度和弹性过低时, 对抗势能损耗的能力下降, 螺杆在对浆料进行挤压时势能损失过多, 影响了浆料的正常挤出, 降低了打印机的效率^[19]。在螺旋杆对浆料进行螺旋挤压的过程中, 浆料的咀嚼度越高, 浆料和螺旋杆之间的相互作用力越大, 在挤出时不易出现断条等情况, 而一定的胶着度有利于样品的成型^[20]。一定范围的木薯淀粉浓度对浆料硬度和弹性的促进作用归因于膨胀的淀粉大颗粒填充在网状结构之间, 使蛋白大分子之间的挤压力增强, 使凝胶结构更加稳定^[6]。相反的是, 木薯淀粉浓度过高, 浆料内的相对蛋白浓度下降, 降低了交联作用, 此时

木薯淀粉中的直链淀粉使浆料的内部产生较多脆性凝胶, 使硬度和弹性下降^[7]。

持水性是衡量浆料内部凝胶特性品质的重要物理指标之一^[21]。浆料在进行打印时, 螺旋杆扭转的力使凝胶网络中一部分游离水被释放出来, 降低了持水性, 增加了浆料的势能损耗^[22]。木薯淀粉使鱼糜凝胶持水性上升, 是由于淀粉大颗粒填充在网状结构之间使其更加致密, 对自由水的束缚能力增强, 同时木薯淀粉中的支链淀粉较多, 其黏性较大, 促进蛋白的交联^[23]。但在木薯淀粉添加量大于 2% 时呈相反的趋势, 是因为淀粉是在完全糊化后和鱼糜进行混合的, 糊化后的淀粉几乎无吸水作用, 木薯淀粉过量的加入会起到不利影响^[24]。

凝胶网络中水分的组成与分布决定了凝胶的强度。鱼糜凝胶中结合水的提高是由于蛋白上的酰胺基和淀粉颗粒上的羟基通过较弱的氢键相结合的水分^[25]。自由水向不易流动水发生转变, 归因于在斩拌的过程中蛋白沿着剪切的方向展开, 浆料内部的游离水也随着运动, 此时浆料呈现出一种溶胶状态, 大量的淀粉大颗粒进入了浆料内部, 这些大颗粒填充在蛋白网状结构之间, 并让这些大分子聚集体相互挤压, 使凝胶结构更加致密, 包裹了更多的水分^[26-27]。

鱼糜浆料还具有剪切稀化特征^[28], 添加木薯淀粉可以改善鱼糜浆料的表现黏度, 提高屈服应力, 可能是因为随着木薯淀粉浓度的上升, 浆料内部的淀粉大颗粒增加, 直链淀粉和支链淀粉之间的结晶作用使浆料的固体性质增强、刚性增加^[29-30]。支链淀粉经过糊化后, 其表面上形成了很多感官性能较好的残基, 这些残基与一些分子形成了较为稳定的化学键, 使浆料的黏度上升^[31]。

木薯淀粉-鱼糜浆料的打印效果表明, 木薯淀粉浓度为 2% 时, 其增强了浆料内部的交联程度, 使鱼糜丝可以更好地对抗重力的作用, 层与层之间的连接逐渐得到改善^[32], 此时凝胶强度达到最高, 淀粉-蛋白聚集体之间的作用力较稳定, 因此不易在剪切力的作用下变化, 在挤出的过程中鱼糜丝直径几乎无变化, 样品的表面精度高, 无塌陷^[33]。

4 结论

一定添加量的木薯淀粉对鱼糜浆料 3D 打印

效果具有一定的促进作用, 当木薯淀粉添加量为 2% 时, 金线鱼鱼糜浆料 3D 打印效果最佳。此时, 凝胶强度和持水性最高, 与对照组相比分别提高了 113.63% 和 9.14%。自由水向不易流动水发生转变, 凝胶网络结构更为致密, 束缚水的能力增强。硬度和弹性在木薯淀粉添加量为 2% 时也达到了最高值。流变学特征表现出较高的黏度与刚度, 并具备三维凝胶网络的弹性特质。根据金线鱼鱼糜的实际 3D 打印效果可以看出, 在木薯淀粉浓度为 2% 时, 样品表面精度高、无塌陷, 侧视图显示表面阶梯化现象较弱, 层与层之间的支撑较好。

参考文献 (References):

- [1] Tian H, Wang K, Lan H B, *et al.* Effect of hybrid gelator systems of beeswax-carrageenan-xanthan on rheological properties and printability of litchi inks for 3D food printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106482.
- [2] Jagadiswaran B, Alagarasan V, Palanivelu P, *et al.* Valorization of food industry waste and by-products using 3D printing: a study on the development of value-added functional cookies[J]. *Future Foods*, 2021, 4: 100036.
- [3] 杨耿涵, 黄明远, 徐幸莲. 食品 3D 打印技术及其在肉类加工中应用的研究进展 [J/OL]. 食品科学: 1-10 (2020-12-29). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=SPKX20201225019>.
Yang G H, Huang M Y, Xu X L. Food 3D printing technology and its application in meat processing: a review[J]. *Food Science*, 1-10 (2020-12-29). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=SPKX20201225019> (in Chinese).
- [4] Rando P, Ramaoli M. Food 3D printing: effect of heat transfer on print stability of chocolate[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 294: 110415.
- [5] 潘燕墨, 孙钦秀, 刘书成, 等. 小麦淀粉改善虾肉糜物料特性及其 3D 打印适应性 [J/OL]. 食品与发酵工业: 1-9 (2021-03-08). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=SPFX20210304006>.
Pan Y M, Sun Q X, Liu S C, *et al.* Wheat starch improves the material properties of shrimp surimi and its 3D printability[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*:

- 1-9(2021-03-08). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFQ&dbname=CAPJLAST&filename=SPFX20210304006> (in Chinese).
- [6] 金立明, 赵子龙, 焦熙栋, 等. 不同打印条件的鱼糜3D打印成型效果分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 214-222.
Jin L M, Zhao Z L, Jiao X D, *et al.* Effect of printing conditions on 3d printing of surimi[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2020, 36(5): 214-222(in Chinese).
- [7] 胡爱军, 于辉, 郑捷, 等. 木薯淀粉对泥鳅肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. 天津科技大学学报, 2020, 35(4): 21-25, 30.
Hu A J, Yu H, Zheng J, *et al.* Effect of cassava starch on gel properties of loach myofibrillar protein[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2020, 35(4): 21-25, 30(in Chinese).
- [8] 仪淑敏, 吕柯明, 张诗雯, 等. 芹菜茎对金线鱼鱼糕凝胶特性的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 1-5.
Yi S M, Lü K M, Zhang S W, *et al.* Effect of celery petiole on the gel properties of *Nemipterus virgatus* fish cake[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(20): 1-5(in Chinese).
- [9] 仪淑敏, 杨领, 赵珺泽, 等. 不同鸡肉与金线鱼糜混合比例香肠的凝胶品质对比[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 207-213.
Yi S M, Yang L, Zhao J Z, *et al.* Comparison of gelation properties on different proportions of chicken-*Nemipterus-virgatus* surimi mixture sausage[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2020, 36(5): 207-213(in Chinese).
- [10] Chaijan M, Panpipat W, Benjakul S. Physicochemical properties and gel-forming ability of surimi from three species of mackerel caught in southern Thailand[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(1): 85-92.
- [11] 吴坤远. 马面鲉鱼皮胶原结构、功能及流变性能的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2020.
Wu K Y. Study on skin collagen structure, function and rheological properties of *Navodon septentrionalis*[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2020 (in Chinese).
- [12] 王聪. 淀粉和亲水胶体对白鲢鱼鱼糜凝胶特性的增效作用研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
Wang C. Synergistic effect of starch and hydrocolloid on gel properties of silver carp surimi[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019 (in Chinese).
- [13] Kong C S, Ogawa H, Iso N. Compression properties of fish-meat gel as affected by gelatinization of added starch[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64(2): 283-286.
- [14] Zhang D Q, Mu T H, Sun H N. Calorimetric, rheological, and structural properties of potato protein and potato starch composites and gels[J]. *Starch/Stärke*, 2017, 69(7-8): 1600329.
- [15] Sun F Y, Huang Q L, Hu T, *et al.* Effects and mechanism of modified starches on the gel properties of myofibrillar protein from grass carp[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64: 17-24.
- [16] Zhu S C, Stieger M A, Van der Goot A J, *et al.* Extrusion-based 3D printing of food pastes: correlating rheological properties with printing behaviour[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2019, 58: 102214.
- [17] Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, *et al.* The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(3-4): 119-134.
- [18] 张兆丽, 熊柳, 赵月亮, 等. 直链淀粉与糊化特性对米粉凝胶品质影响的研究[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2011, 28(1): 60-64.
Zhang Z L, Xiong L, Zhao Y L, *et al.* Study on effect of amylose content and pasting property on rice noodles gels texture[J]. *Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2011, 28(1): 60-64(in Chinese).
- [19] Liu Z B, Zhang M, Bhandari B, *et al.* Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 220: 76-82.
- [20] Liu Z B, Bhandari B, Prakash S, *et al.* Creation of internal structure of mashed potato construct by 3D printing and its textural properties[J]. *Food Research International*, 2018, 111: 534-543.
- [21] Zhou J S, Shu Q, Rutherford K J, *et al.* Safety assessment of potential probiotic lactic acid bacterial strains *Lactobacillus rhamnosus* HN001, *Lb. acidophilus* HN017, and *Bifidobacterium lactis* HN019 in BALB/c mice[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2000, 56(1): 87-96.

- [22] Pérez B, Nykvist H, Brøgger A F, *et al.* Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: a review[J]. *Food Chemistry*, 2019, 287: 249-257.
- [23] 王琳. 鲢鱼糜凝胶体系的挤压式三维打印研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2017.
Wang L. Research on extrusion-based 3D printing surimi gel system[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017 (in Chinese).
- [24] 姜小苓, 李小军, 冯素伟, 等. 蛋白质和淀粉对面团流变学特性和淀粉糊化特性的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 44-49.
Jiang X L, Li X J, Feng S W, *et al.* Effects of addition of different amounts of gluten and starch on wheat dough rheological properties and starch pasting characteristics[J]. *Food Science*, 2014, 35(1): 44-49(in Chinese).
- [25] Jia R, Katano T, Yoshimoto Y, *et al.* Sweet potato starch with low pasting temperature to improve the gelling quality of surimi gels after freezing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 467-473.
- [26] 王其东, 付晓婷, 许加超, 等. 铜藻海藻酸钠复合鲑鱼糜保水剂的制作优化[J]. *中国渔业质量与标准*, 2018, 8(2): 9-16.
Wang Q D, Fu X T, Xu J C, *et al.* Optimization of the water holding capacity of *Spanish mackerel* surimi by a novel *Sargassum horneri* sodium alginate compound additive[J]. *China Fishery Quality and Standards*, 2018, 8(2): 9-16(in Chinese).
- [27] Luo H B, Guo C X, Lin L, *et al.* Combined use of rheology, LF-NMR, and MRI for characterizing the gel properties of hairtail surimi with potato starch[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(4): 637-647.
- [28] Gordeev E G, Galushko A S, Ananikov V P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling[J]. *PLoS One*, 2018, 13(6): e0198370.
- [29] Mishra S, Rai T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(5): 557-566.
- [30] Arpi N, Rohaya S, Zahriati S. Nutritional and sensory properties of shrimp analog made of fresh and saltwater fish surimi and tapioca[C]//The 1st International Conference on Agriculture and Bioindustry 2019. Banda: IOP Publishing, 2020: 012083.
- [31] Zheng L Y, Yu Y L, Tong Z B, *et al.* The characteristics of starch gels molded by 3D printing[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(7): e13993.
- [32] Godoi F C, Prakash S, Bhandari B R. 3D printing technologies applied for food design: status and prospects[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 179: 44-54.
- [33] Chinnaswamy R, Hanna M A. Optimum extrusion-cooking conditions for maximum expansion of corn starch[J]. *Journal of Food Science*, 1988, 53(3): 834-836.

Effect of cassava starch on 3D printing of *Nemipterus virgatus* surimi

YI Shumin¹, LIANG Feng¹, YANG Ling¹, LI Xuepeng¹, LI Jianrong^{1*},

MI Hongbo¹, XIE Jing², YU Jianyang³, WANG Mingli⁴, ZHOU Xiaomin⁵, HU Jinghui⁶

(1. College of Food Science and Technology, Bohai University; Food Safety Key Lab of Liaoning Province, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, National R & D Branch Center of Surimi and Surimi Products Processing, Jinzhou 121013, China;

2. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

3. Rongcheng Taixiang Food Co., Ltd., Taixiang Group, Ministry of Agriculture Rural Affairs, Key Laboratory of Frozen Prepared Marine Foods Processing, Weihai 264309, China;

4. Penglai Jinglu Fishery Co., Ltd., Yantai 265600, China;

5. Zhejiang Industrial Group Co., Ltd., Zhoushan 316101, China;

6. Liaoning Agricultural Products Trade Center Co., Ltd., Shenyang 110032, China)

Abstract: The influence of cassava starch on the 3D printing effect of *Nemipterus virgatus* surimi was investigated in three aspects: apparent viscosity and rheological properties (transport capacity), printing effect (appearance morphology, stereotypy), and gelation properties of surimi products, using *Nemipterus virgatus* surimi as the research object, by adding cassava starch, the gel properties of surimi products can be improved, the water holding capacity and elasticity can be improved. Low field nuclear magnetic analysis, rheological analysis and molding effect analysis were used to determine gel strength, texture characteristics, water holding capacity, water distribution and composition, apparent viscosity and dynamic rheology. The results demonstrate that with the increase of cassava starch addition, the gel strength, hardness, flexibility and water holding capacity of the *Nemipterus virgatus* surimi slurry showed a trend of rising first and then decreasing, reaching the highest value at 2% of cassava starch addition, which increased by 113.63%, 249%, 28% and 9.14%, respectively, compared with the control group. The relative content of immobilized water (T_{23}) in the surimi reached the highest value at 2% of cassava starch addition, with a T_{23} peak ratio of 0.98. The apparent viscosity and yield stress of surimi slurry increased with the increase of cassava starch addition, and the elastic modulus (G') and loss modulus (G'') of the slurry tended to increase first and then decrease with the increase of cassava starch addition, reaching the highest at 3% of tapioca concentration, and the loss tangent ($\tan\delta$) reached a maximum at 2% of starch concentration. In summary, when cassava starch addition was 2%, the effect of surimi 3D printing was the best. This study has positive guidance for 3D printing of surimi, and provides some reference for realizing the practicality, extensiveness and diversification of 3D printing in the food field.

Key words: *Nemipterus virgatus*; surimi; 3D printing; cassava starch; gel properties; rheological properties

Corresponding author: LI Jianrong. E-mail: lijr6491@163.com

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (31972107); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1907040, XLYC1807133)