

3D 打印制备双醛基羧基淀粉食品抗菌材料及其应用

陈世豪, 武建锋, 林卓填, 张书艳*, 朱杰*

(东莞理工学院生命健康技术学院, 东莞市特色食品精准设计重点实验室, 中国轻工业健康食品开发与营养调控重点实验室, 广东东莞 523808)

摘要: 淀粉是 3D 打印技术重要的油墨来源之一。本研究以高直链玉米淀粉为原料, 通过 TEMPO-NaBr-NaClO 体系与 NaIO₄ 改性制备双醛基羧基淀粉 (DACA), 结合 3D 打印技术构建玉米淀粉/DACA 抗菌保鲜盒, 分析 DACA 对打印模型精度和质构的影响; 并通过蓝莓常温保鲜实验, 探究其在食品保鲜领域的应用潜力。实验表明: DACA 中醛基含量随着氧化程度增加而增大; 玉米淀粉浓度为 17.5 wt.% 时, 墨水可实现实心模型和空心模型的预设打印, 且打印精度最高; 3D 打印模型的粘附性随 DACA 中醛基含量的增加呈现先降低后增加的趋势, 弹性则相反, 二者在 DACA₁ 组呈现最低值 (24.37 g) 和最高值 (0.47 mm); 同时, 由于分子链间的共价交联, 3D 打印模型的内聚性随醛基含量呈先下降后上升再下降的趋势, 在 DACA₂ 组呈现最高值 (0.37)。双醛基羧基淀粉组、羧基淀粉组可有效延缓蓝莓霉变和皱缩, 将货架期延长至 10 天。本研究为开发结构可控、性能优良的 3D 打印抗菌材料提供了新思路, 在食品保鲜领域具有良好的应用前景。

关键词: 3D 打印; 双醛基羧基淀粉; 抗菌材料; 蓝莓保鲜

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.7.0806

3D Printing Preparation of Dihaloalkylcarboxylate Starch Food

Antibacterial Materials and Their Applications

CHEN Shihao, WU Jianfeng, LIN Zhuotian, ZHANG Shuyan*, ZHU jie*

(School of Life and Health Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan Key Laboratory of Typical Food Precision Design, China National Light Industry Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation, Dongguan 523808, China)

Abstract: Starch is a competitive bio-based feedstock for 3D printing ink fabrication. Herein, high-amylose corn starch was chemically modified via a two-step process involving an EMPO-NaBr-NaClO system and NaIO₄ modification to prepare dual aldehyde-carboxylated starch (DACA). Composite 3D printing inks based on corn starch and DACA were formulated to fabricate antibacterial and preservative packaging boxes. The impacts of DACA on the printing fidelity, structural stability and mechanical performance of 3D-printed constructs were systematically evaluated, and their preservation functionality was further evaluated via a room-temperature blueberry storage tests. Results showed that the aldehyde content of DACA positively correlated with the oxidation degree. The ink with 17.5 wt.% corn starch exhibited optimal rheological and extrudability properties, enabling high-fidelity printing of solid and hollow structures with the best dimensional accuracy. In addition, with increased aldehyde content in DACA, the adhesion of printed samples decreased initially and then increased, while elasticity followed an opposite trend. DACA₁ group achieved the minimum adhesion (24.37 g) and maximum elasticity (0.47 mm). Owing to intermolecular covalent cross-linking, the cohesion of the 3D printed samples showed a decrease-increase-decrease pattern peaking at 0.37 in DACA₂ group. Preservation experiment verified that both DACA and carboxylated starch (CA) significantly suppressed mold proliferation and tissue shriveling of blueberries, extending their shelf life to 10 days at room temperature. This work established a reliable strategy for the design and fabrication of tunable, high-performance 3D-printable antibacterial starch materials, which presented promising prospects for sustainable food preservation applications.

Key words: 3D printing; double aldehyde carboxylated starch; antibacterial material; blueberry preservation

收稿日期: 2026-05-26; 修回日期: 2026-07-15; 接受日期: 2026-07-16

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2022A1515140072)

作者简介: 陈世豪 (2002-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 淀粉基功能材料, E-mail: 1277929765@qq.com

通讯作者: 张书艳 (1990-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向: 淀粉结构修饰与淀粉材料, E-mail: zhangsy@dgut.edu.cn; 共同通讯作者: 朱杰 (1986-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料, E-mail: zhujie@dgut.edu.cn

食品 3D 打印技术是基于数字模型、通过材料逐层堆积构建三维食品的新型制造技术。在我国“十四五”规划中,也明确提出将“食品 3D 打印技术”作为推动食品工业高质量发展的重点方向之一^[1],3D 打印技术具有提升食品安全、延长保质期和更高可持续性等优势。上述优势是 3D 通过精准调控配方组分、严控交叉污染风险、优化食品组织结构、对营养组分进行微胶囊包埋、复合添加抗菌因子,并依托无菌可控的生产作业环境得以实现^[2]。此外,许多 3D 打印技术支持使用可回收或生物降解材料,这为环保型包装的设计提供了新的可能^[3]。

在目前食品 3D 打印的研究中,应用比较广泛的材料有脂肪类原料(巧克力等)^[4]、淀粉类原料^[5]、蛋白质原料(明胶等)^[6]、果蔬类原料(常与其他类原料共同使用)^[7]。而淀粉类原料作为 3D 打印重要的油墨之一,同时具备来源广、价格低廉以及糊化后具有优秀的流变特性等优点,能够完美契合 3D 打印对于挤出型油墨的要求。基于当前淀粉基材料开发与应用的趋势,以淀粉为原料制备保鲜材料,是目前生物基材料工业发展的趋势^[8]。相对于目前市面上的一些包装材料,3D 打印技术可根据食品的特性、消费者的需求,来打印出不同形状的智能包装,赋予 3D 打印包装材料更好的定制性。同时,生活中常用到的一些包装材料通过添加抗菌物质,以实现对外包装材料的抗菌性赋能,而其中的抗菌性物质通常以如植物精油^[9]、金属离子^[10]等物质为主,这些物质易于挥发,影响包装材料性能的稳定性,或对环境造成一定污染和人体危害^[11]。而在对于淀粉进行改性赋能的所有方法中,通过对淀粉进行氧化后的改性淀粉,具有溶解度高、成膜性好等优良特性^[12];同时,将氧化淀粉添加到生物塑料淀粉膜中,薄膜的热性能以及力学性能均得到了一定的提升^[13];利用高直链淀粉进行两步氧化后得到的双醛基羧基淀粉具备良好的抑菌能力^[14]。因此,将双醛基羧基淀粉添加进入淀粉基包装材料中,能够获得具有保鲜抑菌性能的抗菌包装材料。

在国内国际市场上,具有丰富香味和色泽的玉米淀粉是 3D 打印材料不可缺少的基质材料之一。但由于其抑菌、抗氧化能力较差,无法满足对果蔬的保鲜需求。因此,本研究以玉米淀粉为成型基体,将自制双醛基羧基淀粉(DACA)作为功能改性组分,结合挤出式食品 3D 打印工艺制备抗菌保鲜容器,系统探究 DACA 对打印制品品质构特性的调控规律及其鲜果保鲜作用机制,为功能性淀粉基 3D 打印果蔬包装材料的开发提供理论支撑与工艺参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉(直链淀粉含量为 71%、重均分子量为 $4.73 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ 、数均分子量 $2.71 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$),北京荃银祥玉生物科技有限公司;次氯酸钠(有效氯利用率 $\geq 5\%$)分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高碘酸钠(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;浓硫酸(分析纯),天津大茂化学试剂厂;浓盐酸(分析纯),天津大茂化学试剂厂;氢氧化钠(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硼氢化钠(分析纯),上海国药集团化学试剂有限公司;2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溴化钠(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(分析纯),广东西陇化工股份有限公司;乙酸钙(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸羟胺(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

FOODBOT-S2PRO 食品 3D 打印机,杭州时印科技有限公司;vivo X80,维沃科技有限公司;SevenCompact S220 pH 计,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;ME104E 分析天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;Scientz-10ND 冷冻干燥机,宁波新芝冻干设备股份有限公司;MNT-300 电子数显游标卡尺,上海美耐特实业有限公司;MR Hei-Tec 磁力搅拌加热器,德国 Heidolph 公司;TA.XT PlusC 质构仪,英国 SMS 公司;JIDI-20R 高速冷冻离心机,广州吉迪仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 双醛基羧基淀粉的制备及表征

1.3.1.1 两步法制备双醛基羧基淀粉

参考林卓填、Hao、Yang 等^[14-16]的方法,采用两步法制备双醛基羧基淀粉(DACA)并做适当修改。第一步:

将 4 g 高直链淀粉 (High Amylose Content Starch, HA) 分散在 250 mL 去离子水中并于 60 °C 搅拌得到均匀的悬浊液。冷却至室温后, 加入 52 mg TEMPO 和 520 mg 溴化钠 (NaBr), 搅拌均匀并向悬浮液中加入 12 mL 次氯酸钠 (NaClO) 溶液。在整个反应过程中, 通过滴加 1 mol L⁻¹ 氢氧化钠 (NaOH) 将悬浮液的 pH 值保持在 10 左右, 同时反应温度保持在 4 °C 左右。整个反应进行 2.5 h, 通过加入 50 mg 硼氢化钠 (NaBH₄) 终止反应, 并用 1 mol L⁻¹ 盐酸 (HCl) 中和氧化产物。随后在无水乙醇中沉淀, 通过离心和过滤收集氧化产物, 并用去离子水透析去除多余离子, 最后将氧化产物进行冷冻干燥, 得到羧基淀粉 (Carboxyl Starch, CA) 样品。

第二步: 以 CA 作为原料, 通过高碘酸盐氧化制备双醛基羧基淀粉 (DACA)。将 4.0 g 的 CA 分散于 40 °C 的 40 mL 去离子水中, 然后向悬浮液中加入不同浓度的高碘酸钠 (NaIO₄, 0.5 mol L⁻¹、0.7 mol L⁻¹ 和 0.9 mol L⁻¹), 并用 0.5 mol L⁻¹ 硫酸 (H₂SO₄) 将悬浮液的 pH 值调至 4.0, 将混合物在 40 °C 下避光搅拌 4 h。反应结束后将 pH 值调至中性终止反应, 收集氧化产物, 并用去离子水透析以去除多余的离子, 最后将获得的 DACA 进行冷冻干燥。三种不同浓度 NaIO₄ 得到的 DACA 被命名为 DACA₁、DACA₂ 和 DACA₃。

1.3.1.2 羧基含量的测定

参考 Zhou、Zi 等^[17,18]的方法并稍做修改。通过化学滴定法对样品的羧基含量进行测定。测定前先将 HA、CA、DACA 样品置于 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h 去除多余的水分。分别将 0.5 g CA、DACA 与 0.25 mol L⁻¹ 的 30 mL 乙酸钙溶液, 并用蒸馏水定容至 100 mL, 后于室温振荡 2 h 促进反应, 期间乙酸钙将与羧基反应并释放乙酸。滴定以酚酞为指示剂, 用 0.05 mol L⁻¹ 氢氧化钠将 50 mL 溶液从无色滴定至粉红色。同样的方法用于对照测定高直链淀粉 (HA)。测量样品一式三份。羧基含量的计算如公式 1 所示:

$$COOH = \frac{100 \times (V_{NaOH} - V_C) \times 0.05 \times 45}{50 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

0.05——NaOH 的浓度, mol L⁻¹;

V_{NaOH}——氧化直链淀粉滴定所需 NaOH 溶液的体积, L;

V_C——对照组所需 NaOH 溶液的体积, L;

m——氧化淀粉的重量, g;

45——羧基的分子量。

1.3.1.3 醛基含量的测定

参考 Zhou、Zi 等^[17,18]的方法并稍做修改。将 25 g 盐酸羟胺溶解于 100 mL 的 0.5 mol L⁻¹ NaOH 中, 并用去离子水调整至最终体积为 500 mL, 制备羟胺试剂。分别将 0.5 g HA、CA 和 DACA 样品分别溶解于蒸馏水中, 定容至 100 mL, 并于 100 °C 水浴 20 min; 随后将溶液冷却至 40 °C 并用 0.1 mol L⁻¹ 的 HCl 将 pH 值调节至 3.2; 加入 50 mL 羟胺试剂并充分搅拌, 使羟胺与醛基充分反应 4 h 生成肟。通过使用标准化的 0.1 mol L⁻¹ HCl 滴定 pH 值至 3.2, 中和混合溶液中过量的羟胺。测量样品一式三份。醛基含量计算如公式 2 所示:

$$CHO = \frac{(V_C - V_{HCL}) \times 0.1 \times 29}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

0.1——HCl 的浓度, mol L⁻¹;

V_{HCl}——氧化直链淀粉滴定所需 HCl 溶液的体积, L;

V_C——对照组所需 HCl 溶液的体积, L;

m——氧化直链淀粉的重量, g;

29——醛基的分子量。

1.3.1.4 水溶性测定

参考卢紫君等^[19]的方法稍作修改, 分别将 0.1 g HA、CA 和 DACA 样品分别溶解于 8 mL 离子水中, 并于 25 °C 磁力搅拌 30 min。随后对三组样品离心处理 10 min, 转速为以 5 000 r min⁻¹。将上清液取出后, 于 110 °C 条件下干燥, 冷却至室温后直至恒重。水溶性计算如公式 3 所示:

$$X = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

X ——样品所测的水溶性;

W_1 ——样品处理并冷却后的重量, g;

W_0 ——样品的初始重量, g。

1.3.2 3D 打印参数与模型

用 3D 设计网站 (www.tinkercad.com) 设计模型后导出“.stl”格式文件, 将文件利用软件 Cura 15.02.1 软件打开进行 3D 打印切片和打印参数设置。从 Cura 15.02.1 软件中设置好参数的打印模型导出“.gcode”格式文件储存在 U 盘内。3D 打印机通过 U 盘读取“.gcode”格式文件进行打印。模型切片工艺参数为: 打印层高 0.8 mm、模型壁厚 24 mm、顶/底层厚度 0.75 mm、填充密度 100%、打印移动速度 30 mm s⁻¹; 设计打印模型形状如图 1 所示。

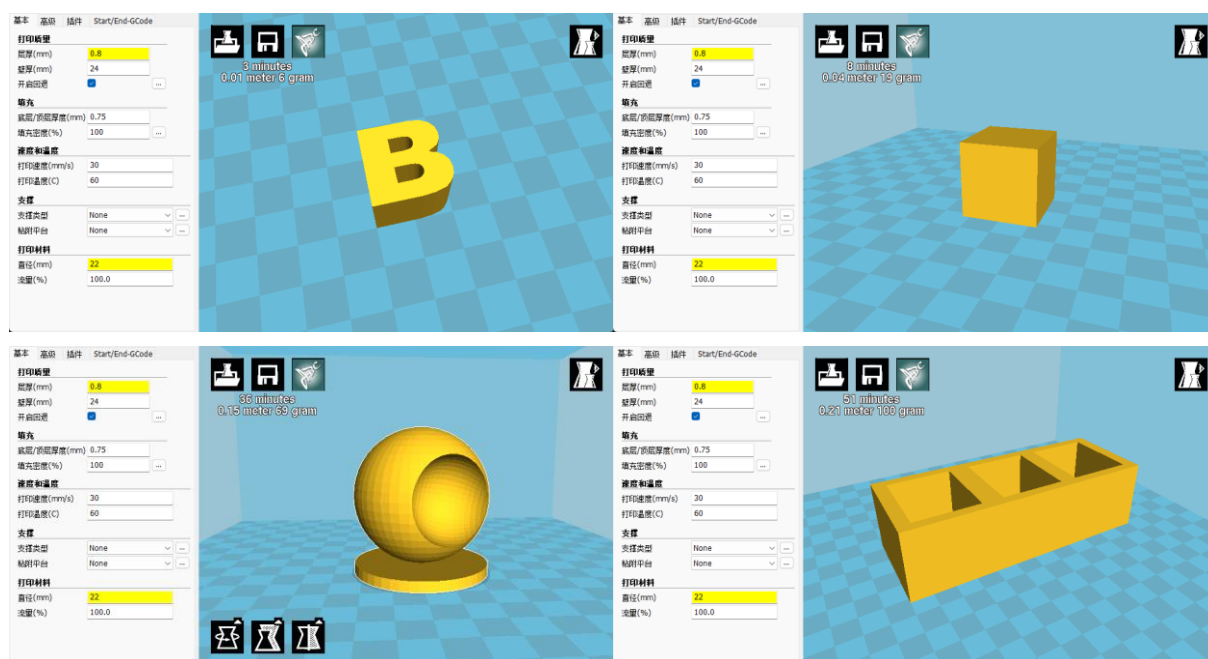


图 1 模型切片参数具体设置

Fig.1 Specific Settings for Model Slice Parameters

1.3.3 玉米淀粉 3D 打印

设置打印模型为长方体 (长 20.65 mm、宽 23.18 mm、高 21.55 mm), 使用挤压型 3D 食品打印机进行打印。打印参数设为: 打印温度 60 °C, 喷嘴直径为 0.8 mm、打印层高 0.8 mm、打印速度为 30 mm s⁻¹、打印填充率为 100%。每组样品重复进行三次实验, 并用烧杯倒扣住打印后的样品, 于 1 h 内完成各项指标的测定。

1.3.4 3D 打印墨水比例的确定

参考 Nikolaou 等^[20]的方法并稍做修改。分别称取 12.5、15.0、17.5 g 和 20.0 g 玉米淀粉于 150 mL 烧杯, 并分别与 87.5、85.0、82.5 和 80.0 mL 的去离子水混合, 制备质量浓度为 12.5 wt.%、15.0 wt.%、17.5 wt.%、20.0 wt.%, 搅拌均匀后用保鲜膜封口置于磁力搅拌器上, 温度设为 70 °C, 转速为 500 r min⁻¹, 加热 30 min 后取出后放入挤压型 3D 打印机料筒中按预定模型进行 3D 打印。以质构特性、凝胶强度、3D 打印偏差量为指标, 确定玉米淀粉最佳添加比例。

1.3.5 3D 打印偏差量测定

参考程月^[21]的方法并稍作修改, 设计的淀粉 3D 打印模型如图 2 所示。使用游标卡尺对打印完成样品的下边长、宽及高度进行测量, 使用前对游标卡尺进行校准并在 5 min 内测量完成。测量单位为 mm, 代入下列公式 (4) 中计算打印样品的 3D 打印偏差量。

$$E = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

E ——样品的偏差量;

A_1 ——样品实际测量值, mm;

A_0 ——模型设计值, mm。

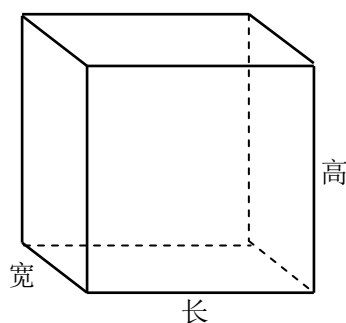


图2 打印模型结构图

Fig.2 Structure Diagram of the Printed Model

1.3.6 3D 打印精度测定

测量打印后的样品长、宽和高,依据(4)计算出的样品打印的偏差量来确定样品的打印精度,并用5对打印精度进行计算:

$$E_a = 100\% - \frac{E_x + E_y + E_z}{3} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

E_a ——样品的打印精度;

E_x ——样品长的打印偏差量;

E_y ——样品宽的打印偏差量;

E_z ——样品高的打印偏差量。

1.3.7 蓝莓保鲜盒打印

参考 Thakur 等^[22]的方法并稍作修改。分别称取 1 g 的 $DACA_1$ 、 $DACA_2$ 和 $DACA_3$ 作为实验组;称取 0.5、1 g 乳酸链球菌素(Nisin)作为不同质量分数的 Nisin 对照组,并命名为 2.86 wt.% Nisin 组、5.71 wt.% Nisin 组;称取 1 g CA 作为氧化淀粉对照组;将上述各组样品分别与 17.50 g 玉米淀粉和 82.50 mL 去离子水进行混合,搅拌均匀后用保鲜膜封口置于磁力搅拌器上,温度设为 65 °C,转速为 500 r min⁻¹,加热 30 min 后取出后放入挤压型 3D 打印机中按预定三宫格模型进行 3D 打印。打印完成后立即置于 -80 °C 超低温冰箱内进行预冻 1 h,后置于冷冻干燥机内进行冷冻干燥,得到蓝莓保鲜容器。

1.3.8 3D 打印模型质构特性的测定

参照 Zheng、黄齐林等^[23,24]的方法并稍微修改。将经 3D 打印后的 $DACA_1$ 、 $DACA_2$ 、 $DACA_3$ 组及空白对照组保鲜盒顶部进行质构特性测定,采用 P/36R 柱形探头,设置测试前速率为 5 mm s⁻¹、测试速率为 1 mm s⁻¹、测试后速率为 5 mm s⁻¹,形变量为 40%,触发力 5.0 g,重复测试 3 次并取平均值。记录凝胶样品的硬度、粘附性、弹性、内聚性。

1.3.9 蓝莓保鲜处理

取同一批采购的蓝莓,2 颗为一组(1 颗完整,1 颗切开),分为 $DACA_1$ 组、 $DACA_2$ 组、 $DACA_3$ 组、2.86 wt.% Nisin 组,5.71 wt.% Nisin 组,CA 组,空白对照组,将上述 7 组蓝莓置于对应的 3D 打印草莓储存盒中,置于 25 °C、50% RH 恒温恒湿箱中,同时将 4 颗蓝莓直接置于上述恒温恒湿箱中做无保护措施组,每隔 2 天观察各组草莓的表观形貌变化并拍照。

1.4 数据处理

本实验每次测试进行至少三次平行实验, 并使用 IBM SPSS Statistics 27 进行单因素方差分析, 获取平均值和标准差, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 双醛基羧基淀粉醛基、羧基含量和溶解度分析

图 3a~c 分别为高直链玉米淀粉处理前后溶解度、醛基含量及羧基含量的变化。由图 3a 可知, 经氧化后的 CA 水溶性显著提升, 约为 HA 的 300 倍; 而随着 NaIO_4 摩尔浓度的提高, 较 CA 而言, DACA 溶解度并未随着 NaIO_4 摩尔浓度的增加呈现明显的变化趋势。由图 3b、c 可知, 随着 NaIO_4 摩尔浓度的增加, DACA 与 CA 的羧基含量无明显差异, 但醛基含量会逐渐升高, 表明第二步反应并不会影响第一步反应生成的羧基。研究表明, 羧基的引入可以显著提高淀粉的溶解性, 从而拓宽其应用范围^[25], 借助 TEMPO- NaBr - NaClO 体系对高直链淀粉 (HA) 进行第一步氧化, 促使淀粉葡萄糖环上 C-6 位的伯羟基转化为羧基, 促使 CA 和 DACA 溶解度明显高于 HA。利用 NaIO_4 进行第二步氧化后, 选择性地将 C-2 和 C-3 的羟基氧化为二醛基, 从而促使产物 DACA 中醛基含量随着 NaIO_4 摩尔浓度的增加而提高^[26]。这种方式处理得到的双醛基羧基淀粉中醛基多数以分子内半缩醛、分子间缩醛稳定结构存在, 而非游离醛单体, 在存储、常温保鲜环境下不易发生断解释放甲醛小分子, 具有良好的生物安全性^[27]。

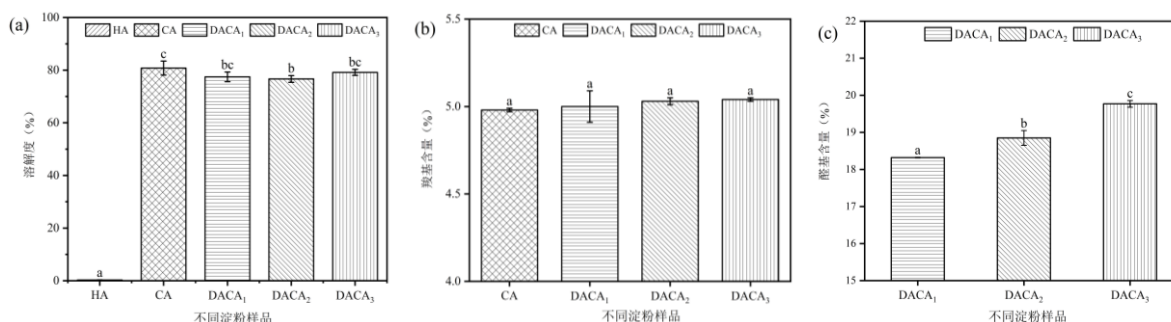


图 3 HA、CA 以及不同氧化程度的 DACA 的理化性质

Fig.3 The physical and chemical properties of HA, CA, and DACA with different degrees of oxidation

注: (a) 不同改性淀粉的溶解度; (b) 不同改性淀粉的羧基含量; (c) 不同氧化程度 DACA 的醛基含量。HA: 高直链淀粉; CA: 羧基淀粉; DACA: 双醛基羧基淀粉。图中不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。下同。

2.2 3D 打印成型率测定评估

由预实验可知, 当玉米淀粉浓度为 20.00 wt.% 时, 墨水因为高粘度, 3D 打印机挤出压力有限, 无法挤出进行打印。图 4 为不同淀粉浓度下, 借助 3D 打印机构造模型的打印实物图 (a、b: 实心, c、d: 空心)。实心模型 3D 打印结果如图 a1、a2、b1、b2 和 c1、c2 所示, 其中, a1、a2 呈现流体状态, 无法成功打印预设模型; b1、b2 顶层打印条纹间隙相互粘黏无明显分界线; c1、c2 顶层可以清晰的看到打印纹路, 以上结果表明, 随着淀粉浓度的增加, 打印模型状态逐渐趋向于设计模型。空心模型 3D 打印结果如图 a3、a4、b3、b4、c3、c4 所示, 其中, a3、a4 侧面形成明显的凹陷, b3、b4 内部出现空洞结构, 而 c3、c4 侧面和内部均逐渐趋于饱满, 更趋向于预设空心模型。研究表明, 3D 打印机喷嘴挤出的凝胶材料的形状及挤出过程的连续性可以较为直观地评估打印的成型性, 理想状态下的打印材料可以均匀地挤出且表面光滑无裂缝^[28]。对于实心模型而言, 当玉米淀粉质量浓度较低时 (15.0 wt.%), 淀粉经糊化后, 其粘度、硬度均较低, 打印过程中条纹之间易发生相互粘黏, 无法支撑打印条纹的独立存在, 无法成功实现实心模型的预设打印。此外, 淀粉浓度低也易造成内部填充与外墙粘连发生局部塌陷, 促使外墙出现缺口, 且浓度低的淀粉糊 (墨水), 由于其流动性强, 在一层打印完成后易发生流动, 下一层依照原路径进行打印时缺乏上一层的支撑导致不连贯出现空洞。因此, 对比可知, 当淀粉浓度为 17.5 wt.% 时, 墨水均可实现实心模型和空心模型的预设打印, 利用打印空球模型结果 (图 d1、d2) 也表明了墨水比例为 17.5 wt.% 时,

可成功维持 3D 打印结构的完整性。现有的研究中，对于普通玉米淀粉适宜 3D 打印的质量比范围为 20~25 wt.%^[29]，17.5 wt.%的墨水比例虽然低于该范围，但更高的直链含量使得形成的淀粉凝胶的强度相较于普通玉米淀粉淀粉更强^[30]，因此，选择 17.5 wt.%的墨水配比，既能保证墨水具有优异的支撑能力，又能打印出满足 3D 打印要求的淀粉基支架。

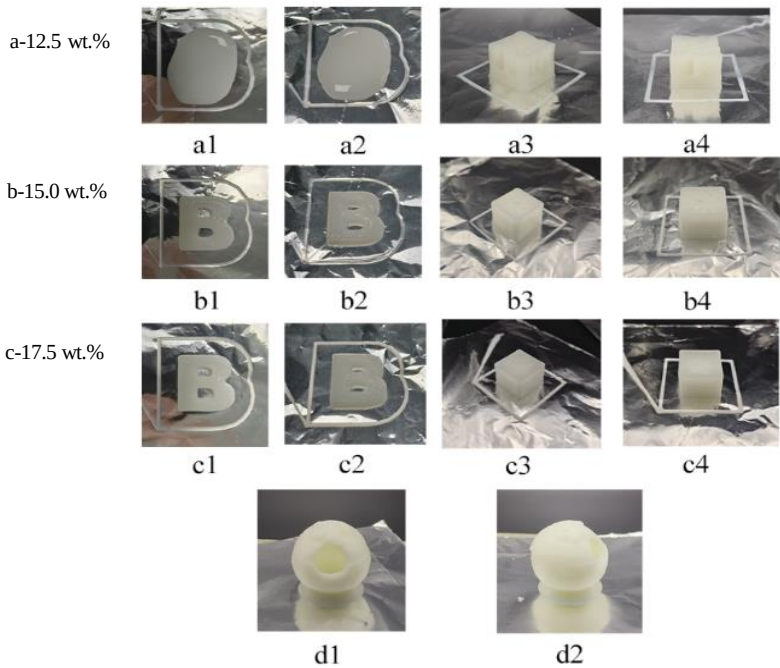


图 4 3D 打印模型成型图

Fig.4 3D printing model rendering image

进一步通过对比在实心模型条件下，利用不同浓度玉米淀粉糊（墨水）3D 打印的偏差量（a）及打印精度（b）来表征，结果如图 5 所墨水打印的模型长度和宽度均大于设计值，高度均低于设计值；同时，三种比例的墨水打印成品的精度均超 98%，其中，玉米淀粉质量浓度为 17.5 wt.%时，墨水所打印的模型与设计模型相似度为 99.52%，打印精度最高（图 5）。淀粉糊化后仍具有一定的流动性，且随着打印层数的增加，底层被压迫的向外扩张导致长和宽偏大，高偏低，然而，当玉米淀粉质量浓度为 17.5 wt.%时，X、Y、Z 方向的偏差均最小。因此，以玉米淀粉质量浓度为 17.5 wt.%的墨水完成蓝莓保鲜盒的打印。

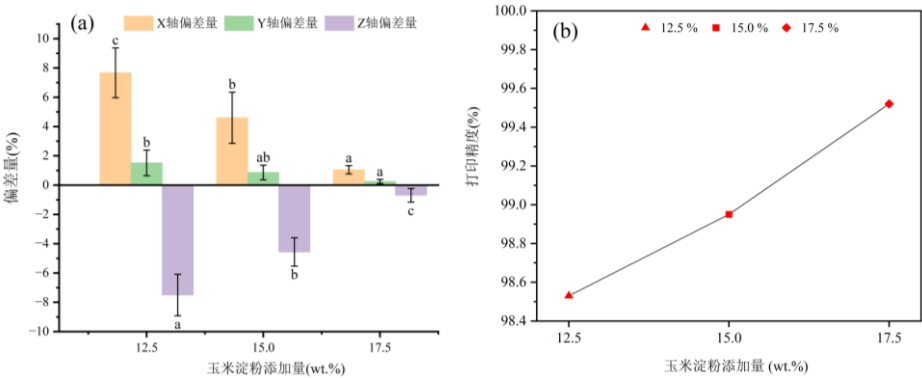


图 5 玉米淀粉 3D 打印模型的偏差量与打印精度

Fig.5 Deviation values and printing accuracy of 3D printed models using different corn starches

注：（a）3D 打印模型的偏差量；（b）3D 打印模型的打印精度。

2.3 质构测试

食品 3D 打印模型的硬度、粘附性、弹性及内聚性等质构特性反应了 3D 打印模型的结构强度特征。图 6a~d

为空白对照组、DACA₁、DACA₂、DACA₃组 3D 打印模型的质构数据。由图 6a 硬度结果可知,添加了 DACA 后的淀粉糊经 3D 打印后,模型硬度并无明显变化,且不同醛基含量改性淀粉对 3D 打印模型硬度也无明显影响,表明醛基的添加并未显著改变 3D 打印模型材料的抗压缩能力。DACA 引入羧基后,羧基产生负电荷并形成立体阻碍,有效维持 3D 打印模型的结构稳定性,且不同醛基含量 DACA 中的羧基含量相似,导致不同 DACA 组间 3D 打印模型的硬度变化差异不明显^[31]。由图 6b、6c 粘附性及弹性结果可知,加入 DACA 后,3D 打印模型的粘附性随醛基含量的增加呈现先降低后增加的趋势,而弹性则呈先上升后下降的趋势,二者在 DACA₁ 组呈现最低值(24.37 g)和最高值(0.47 mm),即醛基含量的变化对粘附性和弹性具有显著影响。研究表明,粘附性的变化与交联反应对材料表面活性基团数量及界面性质的调控有关:低浓度交联减少表面游离活性基团,使粘附性降低;随着交联度增加,网络致密化或水分分布变化可使界面粘度回升^[32]。当醛基含量较低时,少量醛基可破坏淀粉分子间原有的氢键,醛基与淀粉分子中的羟基发生交联,促使形成更均匀、有序的三维网络结构,在一定程度上限制了分子链的滑移,导致 3D 打印模型的粘附性降低、弹性升高;增加醛基含量时(DACA₂、DACA₃组),醛基与羟基间的交联作用进一步加强,增强分子间结合力,促使粘附性提高;然而,淀粉分子链的运动空间被限制,网络连续性被破坏,外力施压难以通过链段运动储存和释放能量,促使回弹能力下降,导致弹性降低。内聚性是材料内部共价交联、氢键等分子间作用力与三维网络结构均匀性的综合反映^[33]。由图 6d 内聚性结果可知,随着醛基含量的增加,3D 打印模型的内聚性呈现先下降后上升再下降的趋势,在 DACA₂ 组中内聚性达到最高值(0.37)。以上结果表明,醛基的加入促使其与羟基在分子链间形成共价交联,有效强化分子间相互作用,可构建连续且具有良好链段运动的网络结构,提升样品的内聚性;低添加量时,交联反应未能充分进行,共价键的形成不足以弥补醛基对原有氢键等次级相互作用的破坏,导致内聚性略有下降;然而,过量醛基则引发过度交联,导致局部交联密度过高、网络结构不均,分子链段运动空间被严重限制,外力作用下易发生不可逆断裂,导致内聚性下降。

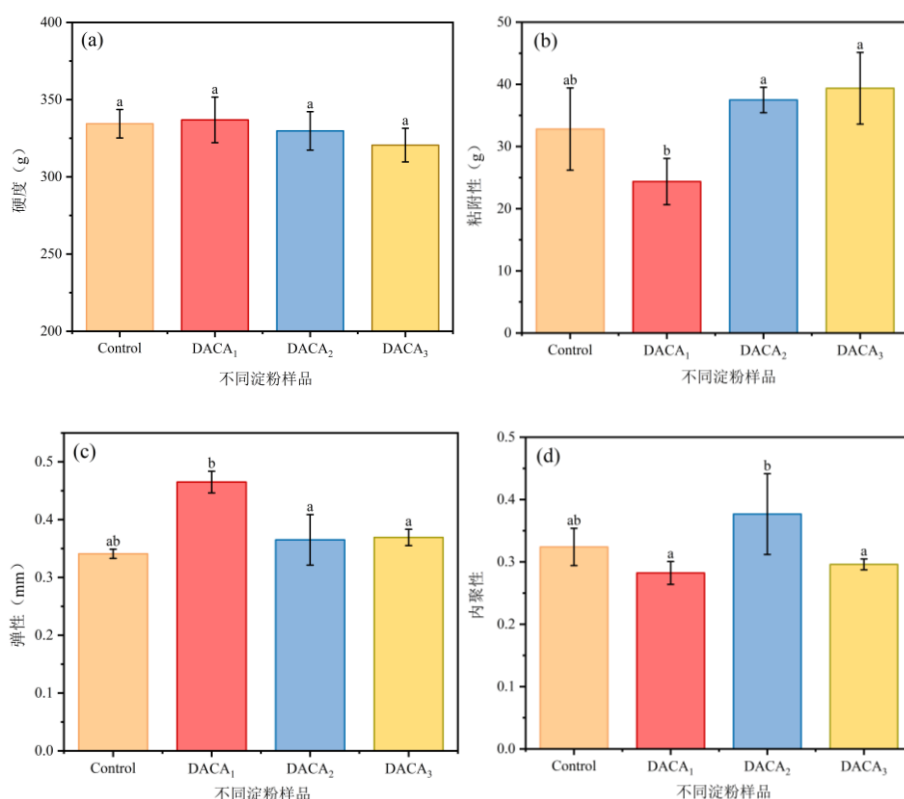


图 6 不同醛基含量 DACA 组 3D 打印模型的质构特性

Fig.6 The texture characteristics of 3D-printed models with different aldehyde content in the DACA group

注: (a) 3D 打印模型的硬度; (b) 3D 打印模型的粘附性; (c) 3D 打印模型的弹性; (d) 3D 打印模型的内聚性。

2.4 蓝莓保鲜

蓝莓在常温保藏过程中外观变化主要为表皮变软、颜色变化、皱缩失水及霉变。图 7、图 8 分别为蓝莓保鲜

实验拍摄设样品布局图及恒温恒湿储存 21 d 内的外观变化。由图 8 可知，处理组蓝莓与对照组蓝莓的劣化进程存在显著差异。恒温恒湿储存 2~6 d 内，不同处理组蓝莓颗粒完整性均较好，均保持饱满、色泽鲜亮的状态，无明显腐烂或皱缩，而无保护措施组蓝莓开始出现个别果实变软、色泽发暗的现象，个体大小明显降低。蓝莓恒温恒湿储存 6 d 后，2.86 wt.% Nisin 组和无添加组整果表皮开始出现皱缩，且整体所有组蓝莓果变软。恒温恒湿储存 8~14 d 时，较无添加组而言，DACA 组、CA 组及 5.71 wt.% Nisin 组均有助于保持蓝莓果形完整，但部分果实也开始出现轻微皱缩，而 2.86 wt.% Nisin 组蓝莓已产生明显皱缩；无保护措施组蓝莓大量皱缩，部分果实表面出现凹陷、软烂，个别已出现霉变迹象；同时，在此期间，2.86 wt.% Nisin 和 5.71 wt.% Nisin 组 3D 打印模型出现明显变形和破损。储存 21 d 时，DACA₁ 组、5.71 wt.% Nisin 组和 CA 组仍有部分蓝莓保持颗粒完整性，但多数已严重皱缩，失去食用价值；空白对照组、2.86 wt.% Nisin 组及无保护措施组蓝莓几乎全部皱缩干瘪，霉变严重。

上述结果表明，相较于空白组、Nisin 组，CA、DACA₁、DACA₂、DACA₃ 等四组均展现出良好的保鲜效果，蓝莓失水、霉变进程显著延缓，组间变化规律统一，表明添加了 DACA 和 CA 的玉米淀粉 3D 打印模型储存盒可有效延缓蓝莓储存过程中的机械损伤与失水皱缩。现有关于淀粉基 3D 打印及果蔬保鲜材料的研究大多采用单一改性方式或外源添加抑菌剂：仅 TEMPO 氧化羧基淀粉水溶性提升但交联、抗菌能力不足^[34]；一步高碘酸钠双醛淀粉抗菌优良但墨水流变差，难以连续挤出打印；复配植物精油、金属离子、Nisin 的打印墨水又存在抑菌时效短、小分子迁移等缺陷。而双醛基羧基淀粉的抗菌能力已有实验进行验证，随着氧化程度的升高，DACA 对细菌增殖的抑制作用升高^[14]。同时，DACA 可与淀粉形成的交联网络可适度阻隔水分逸散，减少蓝莓蒸腾失水，起到保水作用^[35]；同时致密交联结构可降低氧气透过速率，适度抑制蓝莓有氧呼吸，延缓果实软化衰败。因此，添加了 DACA 的玉米淀粉 3D 打印模型储存盒可以作为一种延长水果货架期的包装材料。

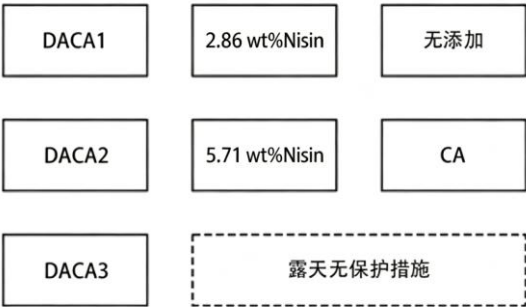


图 7 不同处理组蓝莓样品分布图

Fig.7 Distribution map of blueberry samples from different treatment groups

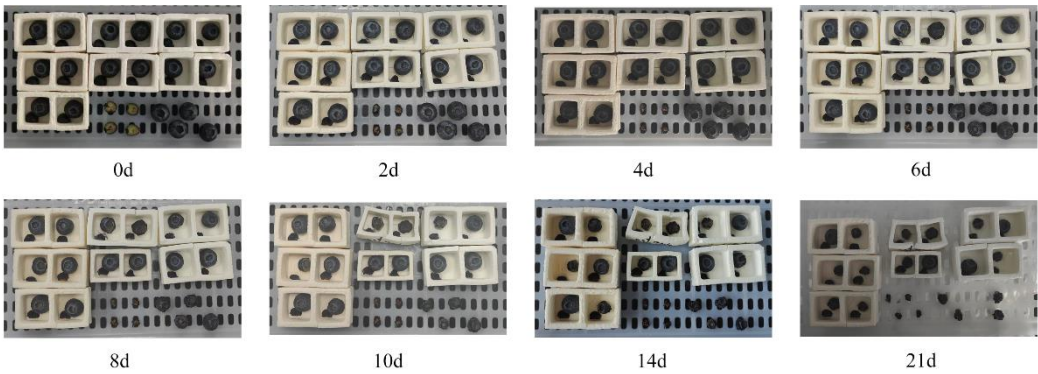


图 8 蓝莓恒温恒湿储存 21 天内的外观变化

Fig.8 The appearance changes of blueberries within 21 days of constant temperature and humidity storage

3 结论

本研究以高直链玉米淀粉(HA)为原料,采用两步氧化法制备双醛基羧基淀粉(DACA),并将其成功应用于淀粉基3D打印储香盒以延长蓝莓保鲜。TEMPO体系将HA葡萄糖环C-6位伯羟基定向转化为羧基,打破淀粉分子结构局限性、提升溶解性;NaIO₄进一步氧化HA的C-2、C-3位羟基生成二醛基,实现了HA醛基含量的可控改性。17.5 wt.%淀粉墨水可有效克服低浓度墨水结构支撑性不足、成型不完整,高浓度粘度过高无法满足打印需求等问题,实现精准复刻预设实心、空心及球形模型结构的打印。低醛基含量通过适度交联构建均匀有序的三维网络,降低3D打印模型的粘附性、提升弹性;过高醛基会引发过度交联,破坏分子链运动性,导致弹性回落、粘附性回升。同时,醛基与羟基的适度交联可改善模型内聚性,强化分子间作用力,提升结构整体性。淀粉基3D打印保鲜盒添加CA及DACA可有效减少蓝莓贮藏过程中的机械损伤及水分流失,维持果实完整形态。以上结果为功能性淀粉基3D打印材料的开发及食品保鲜包装的智能化制备提供理论依据与技术参考。

参考文献

- [1] 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.
- [2] ARSHAD R, SAQIB A, SHARIF H R, et al. Recent advances in 3D food printing: therapeutic implications, opportunities, potential applications, and challenges in the food industry [J]. Food Research International, 2025, 203: 115791.
- [3] 曹华瑞,齐元胜.融合2D印刷与3D打印技术的包装创新研究[J].智能印刷,2025,Z1:35-38.
- [4] DORDEVIĆ D, TEŠIKOVÁ K, MIKULÁŠKOVÁ H K, et al. Development of lentil flour-enriched chocolate matrices for 3D printing: impact on bioactivity, rheology, and texture [J]. Food and Bioprocess Technology, 2025, 18(5): 4843-4857.
- [5] XIAN D, WU L, LIN K, et al. Augmenting corn starch gel printability for architectural 3D modeling for customized food [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110294.
- [6] BIAN M, HOU G, TAN Z, et al. 3D-printed ultra-sensitive strain sensors using biogels prepared from fish gelatin and gellan gum [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 352: 123200.
- [7] WANG X, ZHANG M, TANG T, et al. A novel banana-based gel system 3D printing: effect of oxygen content in printing environment on browning development [J]. Journal of Food Process Engineering, 2025, 48(1): e70017.
- [8] 谭皓铭,李博文,郭赛赛,等.多源淀粉基材料的3D打印性能调控与应用潜力[J].食品与发酵工业,2026,52(18):375-385.
- [9] ZHAO A, ZHANG Y, LI F, et al. Analysis of the antibacterial properties of compound essential oil and the main antibacterial components of unilateral essential oils [J]. Molecules, 2023, 28(17): 6304.
- [10] ALI S, BAHADUR A, HASSAN A, et al. Optimized silver nanostructures for enhanced antibacterial potential: recent trends and challenges in the development of metallo-antimicrobials [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160470.
- [11] 管瑛,恽亮,韦恩泽,等.抗菌材料的研究现状[J].生物化工,2022,8(2):164-166.
- [12] HALAL S L M E, COLUSSI R, PINTO V Z, et al. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 247-256.
- [13] OLUWASINA O O, OLALEYE F K, OLUSEGUN S J, et al. Influence of oxidized starch on physicochemical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135: 282-293.
- [14] 林卓填,李黄炜,黄佳卉,等.双醛基羧基玉米淀粉的制备、结构表征及其抗菌特性研究[J].食品工业科技,2025,46(19):167-174.
- [15] HAO J, LU J, XU N, et al. Specific oxidation pattern of soluble starch with TEMPO-NaBr-NaClO system [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 238-244.
- [16] YANG X, CHEN Y, YAO S, et al. Preparation of immobilized lipase on magnetic nanoparticles dialdehyde starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 218: 324-332.
- [17] ZHOU Y, LI X, LV Y, et al. Effect of oxidation level on the inclusion capacity and solution stability of oxidized amylose in aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 138: 41-48.
- [18] ZI Y, ZHU M, LI X, et al. Effects of carboxyl and aldehyde groups on the antibacterial activity of oxidized amylose [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 118-125.
- [19] 卢紫君,赵时珊,蔡芳,等.陈化前后大米的淀粉结构及理化性质分析[J].现代食品科技,2022,38(6):126-135.
- [20] NIKOLAOU E N, APOSTOLIDIS E, NIKOLIDAKI E K, et al. The development and optimization of extrusion-based 3D Food Printing inks using composite starch gels enriched with various proteins and hydrocolloids [J]. Gels, 2025, 11(8): 574.

- [21] 程月.玉米淀粉基凝胶体系的 3D 打印适印性及稳定性研究[D].泰安:山东农业大学,2025.
- [22] THAKUR D, BAREEN M A, GUPTA A, et al. Frontiers in 3D printing for biobased food packaging [J]. Food Science and Biotechnology, 2024, 34(11): 2381-2401.
- [23] ZHENG L, LIU J, LIU R, et al. 3D printing performance of gels from wheat starch, flour and whole meal [J]. Food Chemistry, 2021, 356: 129546.
- [24] 黄齐林.脱皮小麦粉凝胶体系的 3D 打印及后加工特性研究[D].郑州:河南工业大学,2025.
- [25] LI D, LIU R, TAO Y, et al. Enhancement of the carboxymethylation of corn starch via induced electric field [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 319: 121137.
- [26] GUO T, XIE F, CHEN L. Oxidation-induced starch molecular degradation: a comprehensive kinetic investigation using NaClO/NaBr/TEMPO system [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 277: 134283.
- [27] FALSAFI S R, TOPUZ F, ROSTAMABADI H. Dialdehyde carbohydrates – advanced functional materials for biomedical applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 321: 121276.
- [28] 杨会东,牛犇,刘瑞玲,等.微波激发水蜜桃浆混合凝胶风味变化的 4D 打印研究[J].食品与发酵工业,2026,52(1):251-260.
- [29] CHEN H, XIE F, CHEN L, et al. Effect of rheological properties of potato, rice and corn starches on their hot-extrusion 3D printing behaviors [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 244: 150-158.
- [30] 张松.淀粉基 3D 打印体系的构建及其在细胞支架中的应用[D].无锡:江南大学,2025.
- [31] GENUINO H C, MEINDS T G, BROEKMAN J O P, et al. Iron tetrasulfonatophthalocyanine-catalyzed starch oxidation using H_2O_2 : interplay between catalyst activity, selectivity, and stability [J]. ACS Omega, 2021, 6(21): 13847-13857.
- [32] LI W, ZHANG Z, WU L, et al. Cross-linking/sulfonation to improve paste stability, adhesion and film properties of corn starch for warp sizing [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 104: 102720.
- [33] LI Z, YU C, KUMAR H, et al. The effect of crosslinking degree of hydrogels on hydrogel Adhesion [J]. Gels, 2022, 8(10): 682.
- [34] 刘宁,温沐潮,张铁鹏,等.氧化淀粉的研究进展及其在食品领域的应用[J].保鲜与加工,2021,21(5):134-138.
- [35] 许鑫,王斌,崔波.可生物降解改性淀粉基薄膜的特性及应用研究进展[J].食品工业科技,2023,44(15):474-481.