典型热可逆胶体干预下鱼糜微波3D打印适应性的变化

张娜娜[1,2,3]，赵子龙[1,2]，熊茵[1,2]，安笑淋[1,2]，黄丹[3,4]，闫博文[1,2,3]，焦熙栋[1,2]，黄建联[3,4]，范大明[1,3,5*]

（1.江南大学食品科学与资源挖掘全国重点实验室，江苏无锡 214122）（2.江南大学食品学院，江苏无锡 214122）（3.农业农村部冷冻调理水产品加工重点实验室，福建厦门 361022）（4.安井食品集团股份有限公司，福建厦门 361022）（5.西南大学食品科学学院，重庆400700）

摘要：为消除鱼糜浆料热凝胶过程引发的流动阻力上升与流畅挤出需求的相悖性，提升鱼糜微波 3D 打印过程的可成型温度及挤出平顺性。本研究以热可逆胶体（180 bloom 明胶、300 bloom 明胶、高酰基结冷胶、低酰基结冷胶、κ-卡拉胶及 ι-卡拉胶）及鱼糜的流变热响应数据为基础，将不同热可逆胶体以不同添加量分别与鱼糜复配后进行微波 3D 打印，结合不同温度下的微波 3D 打印效果及流变数据明确热可逆胶体对鱼糜微波 3D 打印适应性的干预效果。结果发现，仅有 180 bloom 明胶和 κ-卡拉胶能够实现鱼糜在 60 ℃及 45 ℃微波 3D 打印温度下的正常挤出与堆叠，分别把鱼糜微波 3D 打印挤出和堆叠温度提高了 15 ℃与 5 ℃，且 180 bloom 明胶能够良好降低高温（>45 ℃）下鱼糜粘度及鱼糜在低温区间（<45 ℃）的流体强度，κ-卡拉胶能够较好的降低鱼糜在高温区间（>45 ℃）的流体强度。另外，随着胶体含量的提升，180 bloom 会降低鱼糜的堆叠性，而 κ-卡拉胶则会提升鱼糜的堆叠性。因此，180 bloom 明胶和 κ-卡拉胶具有实现鱼糜高温微波 3D 打印的潜力。

关键词：鱼糜；微波 3D 打印；明胶；卡拉胶；结冷胶

文章编号：1673-9078(2026)10-240-253 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.10.1151

Changes in Adaptability of Microwave 3D Printed Surimi under Intervention with Typical Thermo-reversible Colloids

ZHANG Na'na[1,2,3], ZHAO Zilong[1,2], XIONG Yin[1,2], AN Xiaolin[1,2], HUANG Dan[3,4], YAN Bowen[1,2,3], JIAO Xidong[1,2], HUANG Jianlian[3,4], FAN Daming[1,3,5*]

(1.State Key Laboratory of Food Science and Resources, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (2.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (3.Key Laboratory of Refrigeration and Conditioning Aquatic Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xiamen 361022, China) (4.Anjoy Food Group Co. Ltd., Xiamen 361022, China)(5.College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400700, China)

Abstract: To address the conflict between the increased flow resistance caused by surimi paste thermal gelation and the requirement for smooth extrusion during microwave 3D printing, the intervention effects of various thermo-reversible colloids (180 bloom gelatin, 300 bloom gelatin, high-acyl gellan gum, low-acyl gellan gum, κ-carrageenan, and ι-carrageenan) on surimi printability were investigated, with the aim of enhancing its formable temperature and extrusion stability. Based on the rheological thermal response data of these colloids and surimi, the different thermo-reversible colloids were incorporated into surimi at varying concentrations and subjected to microwave 3D printing. The printing performance at different temperatures and corresponding

收稿日期：2025-08-13；修回日期：2025-11-28；接受日期：2025-12-09

基金项目：国家自然科学基金青年科学基金项目（32202225）；农业农村部冷冻调理水产品加工重点实验室开放课题基金（KLRCAPP2024-02）；江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题资助项目（FMZ202301）

作者简介：张娜娜（1992-），女，博士，副教授，研究方向：食品微波加工技术，E-mail：nanazhang@jiangnan.edu.cn

通迅作者：范大明（1983-），男，博士，教授，研究方向：食品微波加工技术，E-mail：fandm@jiangnan.edu.cn

rheological data were analyzed to elucidate the impact of these colloids. The results demonstrated that only 180 bloom gelatin and κ-carrageenan enabled normal extrusion and stacking of surimi at microwave 3D printing temperatures of 60 ℃ and 45 ℃, respectively, raising the extrusion and stacking temperatures of surimi microwave 3D printing by 15 ℃ and 5 ℃, respectively. Furthermore, 180 bloom gelatin effectively reduced the viscosity of surimi at high temperatures (>45 ℃) and its fluid strength at low temperatures (<45 ℃), while κ-carrageenan significantly decreased the fluid strength at high temperatures (>45 ℃). Additionally, the stacking capability of surimi decreased with increasing concentrations of 180 bloom gelatin, but increased with those of κ-carrageenan. Therefore, 180 bloom gelatin and κ-carrageenan exhibit potential for enabling the high-temperature microwave 3D printing of surimi.

Key words: surimi; microwave 3D printing; gelatin; carrageenan; gellan gum

引文格式:

张娜娜,赵子龙,熊茵,等.典型热可逆胶体干预下鱼糜微波3D打印适应性的变化[J].现代食品科技,2026,42(10):240-253.

ZHANG Na'na, ZHAO Zilong, XIONG Yin, et al. Changes in adaptability of microwave 3D printed surimi under intervention with typical thermo-reversible colloids [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(10): 240-253.

食品 3D 打印技术因其可实现个性化营养定制、形状定制和质地定制，而被食品领域广泛应用[1]。在食品 3D 打印中，常用的可打印食品材料通常具有较好的流体动力学特性[2]，如蛋白基食品[3]、碳水化合物[4]等。鱼肉经过盐斩成浆制备成的鱼糜浆料，具有良好的挤出性、优越的成型性以及成熟的市场，是 3D 打印的理想原料之一。然而，鱼糜在常规食品 3D 打印模式下存在产品流淌坍塌、仅限二维平面堆叠等问题。现有研究多采用配方调节[5]、预处理[6]等手段对其流变特性进行调控，虽然提高了食品原料的打印性能，但打印产品仍为粘弹性流体性质，不易保持打印结构且无法规避打印与后处理过程中的形变因素。

因此本团队针对具有热固化性质的蛋白浆料，利用微波的加热速度快、控制及时、反应灵敏、加热结构可定制等优势，开发了即时加热的微波 3D 打印技术。微波 3D 打印技术利用微波体积加热的特性，以鱼糜中肌原纤维蛋白的微波热响应为基础，实现了鱼糜浆料在成型过程中的即时固化效果[7]。然而，食品原料热凝胶过程与 3D 打印挤出过程之间存在相悖问题，浆料在高温条件下难以挤出和成型。因此，需进一步系统探究鱼糜微波 3D 打印适配性的改善途径，以提高微波 3D 打印的温度范围，实现鱼糜制品的高质量挤出、成型和固化。

热可逆胶体是一种与鱼糜浆料具备相反热响应性质的胶体，其在热能作用下结构展开发生融化，胶体溶液粘度降低，在挤出过程中流动阻力下降[8]。热可逆胶体分子结构存在大量亲疏水性键位，易于蛋白质分子结合，进而改变蛋白质基食品的物化属性。比如，明胶具备丰富的氨基酸结构、卡拉胶和结冷胶具备丰富的糖苷键，可以通过氢键、疏水相互作用等化学作用力与鱼糜蛋白结合，使鱼糜物化性能发生改变[9-13]。因此，热可逆胶体具备降低高温下鱼糜粘度，增加空间位阻，阻碍蛋白的聚集及交联，进而弱化鱼糜微波 3D 打印挤出阻力的潜力。

因此，本研究使用常见的明胶、卡拉胶和结冷胶三种热可逆胶体为微波 3D 打印辅助剂，针对较高温度下鱼糜快速凝胶引发的挤出堵塞问题，以热可逆胶体的相变属性为基础，将热可逆胶体的热融胶过程与鱼糜的热凝胶过程进行状态耦合，旨在实现调控微波 3D 打印过程中鱼糜的凝胶过程，进而实现更高温度下的微波 3D 打印。同时，以流变学特性为靶标，探讨不同种类的热可逆胶体对微波 3D 打印过程中鱼糜从流体到凝胶态的相变过程的调节作用，明确其改善微波 3D 打印鱼糜挤出性质的规律，为克服温度限制，实现较高温度下的 3D 打印提供全新解决途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金线鱼鱼糜（3A 等级），福建安井食品股份有限公司；精制食盐，江苏省盐业集团有限责任公司。κ-卡拉胶、ι-卡拉胶，试剂级，上海阿拉丁生化技术有限公司；300 bloom 明胶（试剂级），美国 Sigma 公司；180 bloom 明胶，试剂级，北京伊凯诺化学科技有限公司；高酰基结冷胶、低酰基结冷胶（试剂级），上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

UMC5 真空斩拌锅，德国 STEPHAN Universal Machines 公司；LA598 全自动绞肉机，九阳股份有限公司；XOM-3D 微波 3D 打印机，南京先欧仪器制造有限公司；FOTRIC 285 红外成像仪，上海热像科技有

限公司；iPhone 15，苹果股份有限公司；DISCOVERY HR-3 流变仪，美国 TA Instruments 公司。

1.3 方法

1.3.1 鱼糜浆料的制备

基于 Zhao 等[7]的制备方案，并稍作修改。制备浆料前提前 2 h 预冷真空斩拌锅，当真空斩拌锅温度维持在 4 ℃时方可使用。将冷冻的金线鱼鱼糜在 4 ℃下解冻 10~12 h，然后切成方块（2×2×2 cm）。使用真空斩拌锅将鱼糜方块、食用盐和水混合，并以 3 000 r·min^{-1} 的速度盐斩 5 min，获得含盐量为 3 wt.% 和水分含量为 78 wt.% 的鱼糜浆料。由预实验结果可知，当鱼糜蛋白含量低于 13 wt.% 时，鱼糜浆料在常温下打印无法维持立体结构，因此，选定鱼糜蛋白含量的最低值为 13 wt.%，按照浓度梯度添加适配胶体，固定鱼糜蛋白和胶体总质量分数为 19%。使用全自动绞肉机通过高速搅拌（5 000 r·min^{-1}）将热可逆胶体预先分散在水中并在室温下储存过夜。将热可逆胶体预分散液、鱼糜块和食用盐放入真空斩拌锅中，得到含盐量为 3 wt.%、水分含量为 78 wt.% 和胶体含量为 1 wt.%~6 wt.% 的鱼糜浆料[13]。每一步的擂溃和混合过程都被严格地控制在 4 ℃左右。不同胶体种类的鱼糜浆料编码如表 1 所示，其中胶体种类前的数字（x）定义为添加质量分数为 x% 胶体的鱼糜浆料，例如 6G-180 定义为添加 6 wt.% 180 bloom 值明胶的鱼糜浆料：

表 1 不同胶体种类和浓度的鱼糜浆料编码

Table 1 Surimi pastes codes for different colloidal types and concentrations

名称	组成
Surimi	不添加胶体的鱼糜浆料
G-180	添加 180 bloom 值明胶的鱼糜浆料
G-300	添加 300 bloom 值明胶的鱼糜浆料
KC	添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料
LC	添加 ι-卡拉胶的鱼糜浆料
H-GG	添加高酰基结冷胶的鱼糜浆料
L-GG	添加低酰基结冷胶的鱼糜浆料

1.3.2 微波3D打印过程

打印过程在 Zhao[7]的基础上进行适当调整。鱼糜浆料使用南京先欧仪器制造有限公司生产的微波 3D 打印机（XOM-3D）进行打印，该装置主要由基于挤出的 3D 打印机，与微波同轴电缆相连的料筒，微波源，输出调节系统等组成。将阳极天线、阴极天线配置为并联的双导体结构，并通过该同轴电缆实现微波的传送；插上料筒后，料筒的挤出喷嘴在微波传输天线的中心，从而对挤出喷嘴内部的浆料实现聚焦式的微波加热（图 1）。微波频率：2 450 MHz；最大使用微波功率：400 W；几何打印模型通过 SOLIDWORKS 2016 构建，打印图形为圆柱体与空心球体，其中圆柱体半径 15 mm、高度 30 mm，空心球体高度 29 mm、外直径 35 mm、内径 23 mm。实验环境温度控制在 20 ℃左右。根据预实验研究结果，其余参数设置如下：打印速度 40 mm·s^{-1}；喷嘴直径 1 mm；层高 1 mm；空心球模型填充密度 0%（圆柱体采用直线填充模式，填充密度为 80%）。

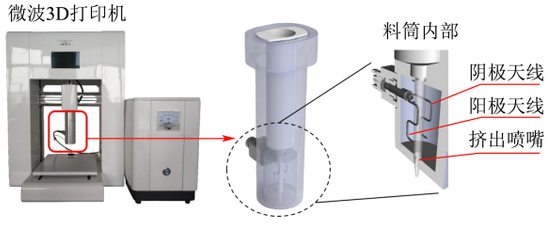


图 1 微波 3D 打印机与料筒内部示意图

Fig.1 Schematic diagram of the inside of the barrel and the microwave 3D printer

1.3.3 挤出头出口温度测定

参考 Yu 等[14]的测试方法，使用红外热成像仪测定微波 3D 打印过程中挤出喷嘴的物料出口温度。测定过程中，确保红外热成像仪的镜头与挤出口的距离尽可能近，并且始终保持对准挤出口。当挤出口的温度达到稳定后，进行读数，每个微波功率读数三次，每次读数之间需间隔一定的时间，以确保数据的可靠性和一致性。微波功率与挤出头温度的对应关系如表 2 所示。

表 2 微波功率与挤出头温度之间的关系

Table 2 The relationship between microwave power and extrusion head temperature

微波功率/W	温度/℃
0	20 ± 0.33
6	40 ± 0.41
9	45 ± 0.49
22	60 ± 0.85
38	80 ± 1.57

1.3.4 打印制品成型质量评价

在微波 3D 打印结束后，立即将打印好的制品转移至摄影棚中进行拍照记录，并保证所有的打印制品都在摄影棚里的固定地方进行拍摄。

1.3.5 流变学特性测试

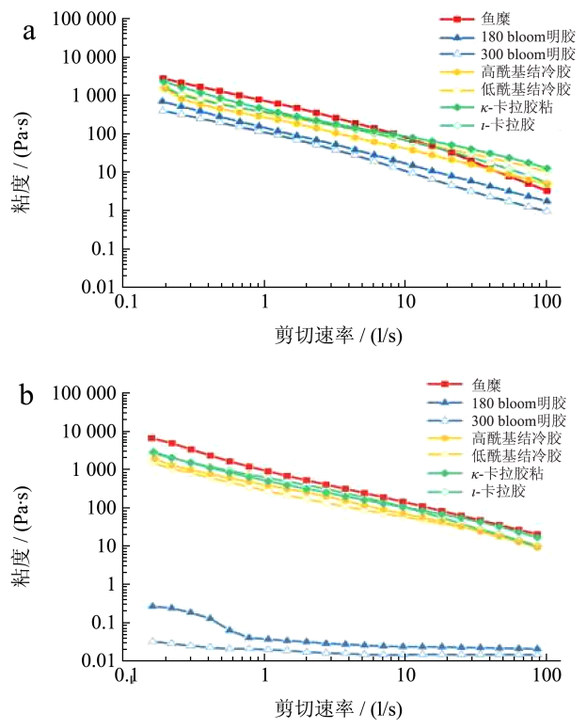
使用剪切流变仪（DHR-3）对物料进行流变学性能试验，选用平行平板式夹具（直径为 40 mm）。在实验过程中，测试平台在上样时的温度保持在 20 ℃，夹具与平台之间的间隙为 1 000 μm，需充分刮掉夹具与平台间隙周围的物料，并在外围涂抹硅油以防止水分散失。表观粘度和动态粘弹性测试在 20、40、45、60 和 80 ℃的温度下进行。在 0.1~100 s^{-1} 的剪切速率范围内测定浆料的表观粘度[14]。恒定 1% 的扫描应变，通过频率扫描测定浆料的储能模量（G'）和损耗模量（G''），在线性范围内进行，频率从 0.1~100 rad·s^{-1}。在温度扫描试验时，以 1% 的应变和 10 rad·s^{-1} 的频率进行测定，记录随着温度从 20 ℃升高到 90 ℃时 G' 和 G'' 的变化[15,16]。

1.3.6 数据统计分析

本论文中所有实验至少测定 3 次，并取平均值计算，实验数据及图表均通过 Excel 2016 和 OriginPro 2017C 软件进行处理和分析并完成绘制。

2 结果与分析

2.1 鱼糜浆料和热可逆胶体的流变学性质分析



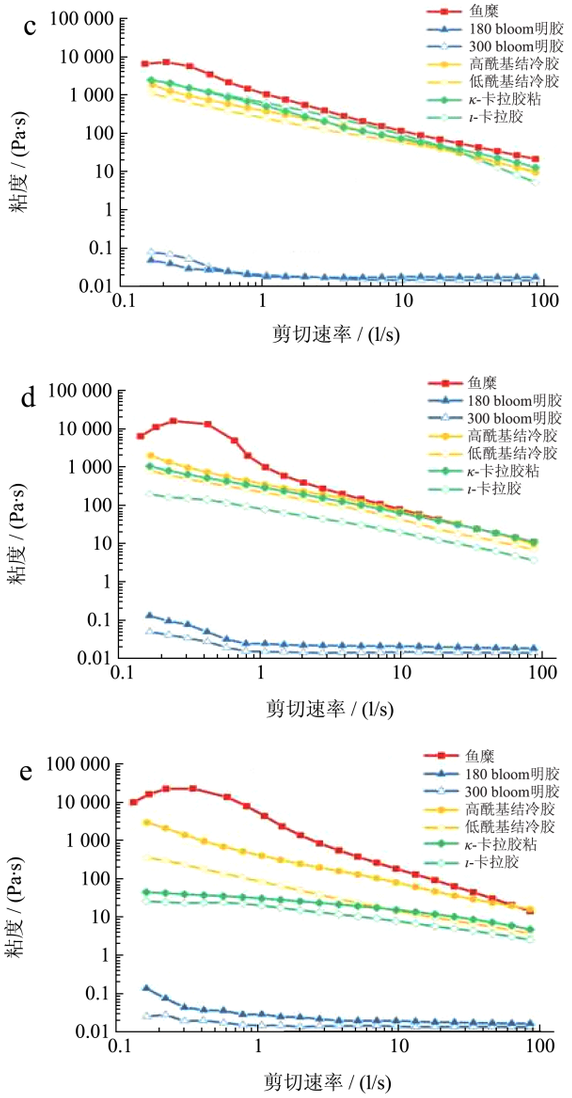


图 2 不同温度下鱼糜和各种热可逆胶体的粘度变化

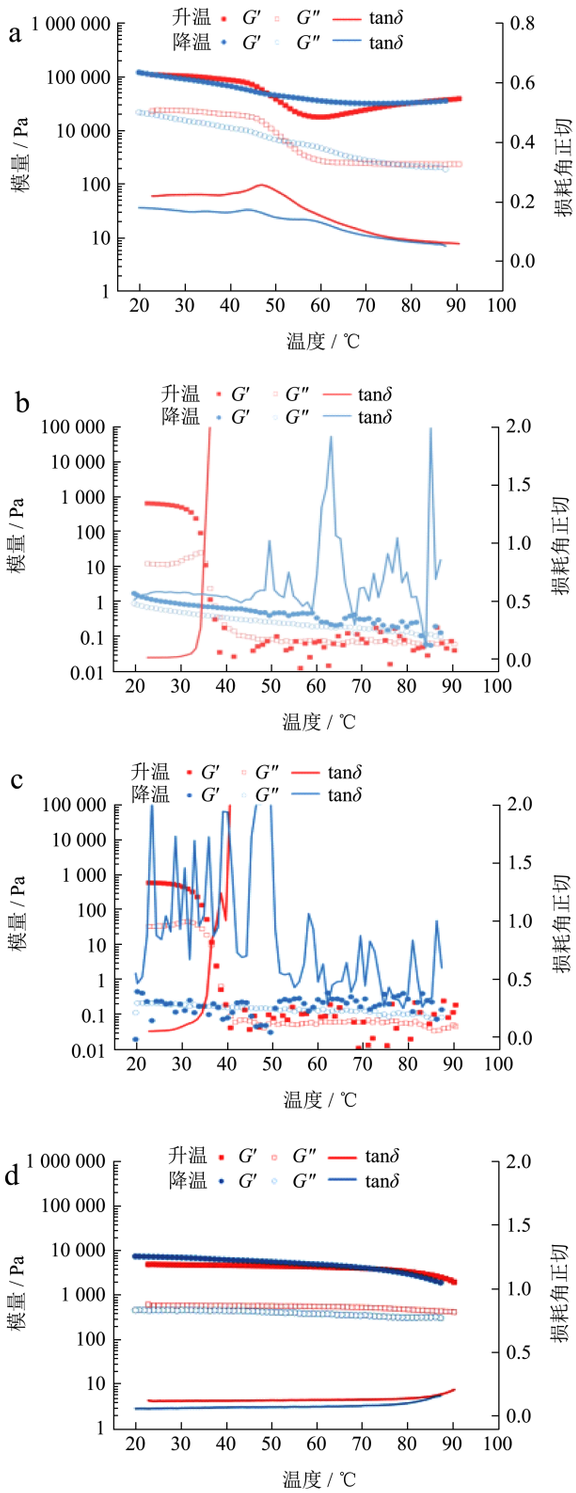
Fig.2 Viscosity changes of surimi and various thermos-reversible colloids

注：a~e 分别为测试温度 20、40、45 、60、80 ℃。图 4、6、8 同。

为了探究鱼糜和不同种类的热可逆胶体的流变学性质与 3D 打印挤出过程之间的相关性，测定了不同温度（20、40、45、60、80 ℃）下物料的粘度。在鱼糜微波 3D 打印过程中，鱼糜浆料会随温度变化发生热凝胶，因此鱼糜浆料的流变学性质会发生显著改变。如图 2 所示，温度在 40 ℃及以下时，鱼糜浆料表现出明显的剪切稀化行为，这有利于打印的挤出过程[17]。随温度的继续升高，鱼糜中的蛋白分子聚集或缠绕形

成凝胶网络结构，鱼糜彻底转变为固态凝胶，浆料粘度增大，在微波 3D 打印中会堵塞挤出喷头，使得打印过程无法继续[18]。热可逆胶体具有随温度变化发生相态转变的特性（高温融化，低温凝胶），这意味着热可逆胶体具有调节微波 3D 打印过程中鱼糜浆料的流变学特性的潜力[19]。热可逆胶体的粘度始终随剪切速率的增大而减小，但不同热可逆胶体的粘度随温度变化的响应表现出显著差异。与 20 ℃时相比，180 bloom 值明胶在 40 ℃时粘度显著下降，说明在 40 ℃时 180 bloom 值明胶已经完全融化[20]。300 bloom 值明胶的粘度略低于 180 bloom 值明胶，且表现出与 180 bloom 明胶类似的变化规律，表明高 bloom 值明胶融化后具有更强的流动性。20 ℃时，高酰基结冷胶由于酰基的位阻效应阻止了分子链的聚集，使得分子间交联较弱，表现为高酰基结冷胶的粘度略低于低酰基结冷胶[20]。随温度升高至 80 ℃时，高酰基结冷胶仍能够维持一定的网络结构和粘度，而低酰基结冷胶粘度迅速下降。*κ*-卡拉胶和 *ι*-卡拉胶的粘度在 45~80 ℃之间随温度升高而显著降低，这与卡拉胶分子受热后从螺旋结构到无规则卷曲的构象转变有关[21]。同时，由于 *ι*-卡拉胶的硫酸酯基更多（位于 D-半乳糖 2 位和 4 位），使得分子链之间的静电排斥更强，这也是高温（60 ℃和 80 ℃）下 *κ*-卡拉胶粘度较 *ι*-卡拉胶更高的原因。

为了明确鱼糜在微波 3D 打印挤出过程中的温度响应和凝胶过程中的温度依赖，判断热可逆胶体调节鱼糜凝胶过程的可行性，对物料的温度扫描曲线进行分析。从图 3 可知，鱼糜在温度扫描过程中 Tan*δ* 值均小于 1，且随温度的升高 Tan*δ* 值减小，说明在所有温度下鱼糜体系均以弹性行为为主，高温能促进鱼糜凝胶的形成。20~47 ℃时，鱼糜的 *G′* 缓慢下降，47~60 ℃时，*G′* 急剧下降，之后随温度升高，*G′* 稳步上升直至测试结束。鱼糜在 20~47 ℃时 *G′* 缓慢下降可能是因为蛋白分子间的弱非共价键产生松动，分子螺旋结构展开，增强了鱼糜流动性。47~60 ℃时，鱼糜受热发生凝胶化，物料表面从流动态或半固态变为凝胶态，分子更趋向于内部的结合，降低了物料与夹具间的粘附力，从而导致 *G′* 迅速下降[9]。之后，随温度继续升高，*G′* 值增大且 Tan*δ* 值减小并趋于稳定，这可能加热过程中鱼糜热膨胀导致测量夹具所感受到的阻力发生变化[22]。鱼糜 *G′* 和 *G″* 在降温温度扫描过程中随温度降低而逐渐增大，反映了蛋白质网络的形成与强化，同时因分子间相互作用增强，内部摩擦（*G″*）较网络刚性（*G′*）增长更快，使得降温过程中，纯鱼糜浆料体系 Tan*δ* 值随温度的降低出现阶段性峰值，这主要与鱼糜中蛋白的热响应交联和聚集行为有关[23]。



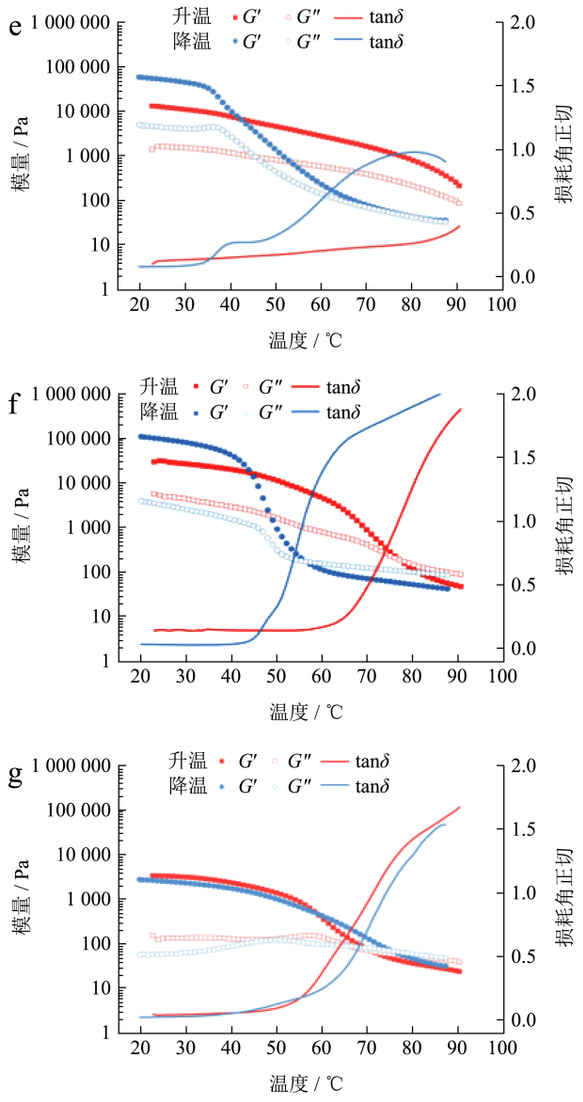


图 3 鱼糜和各种热可逆胶体的温度扫描曲线

Fig.3 Temperature scan curves of surimi and various thermo-reversible colloids

注：a 为鱼糜；b 为 180 bloom 明胶；c 为 300 bloom 明胶；d 为高酰基结冷胶；e 为低酰基结冷胶；f 为 κ-卡拉胶；g 为 ι-卡拉胶。

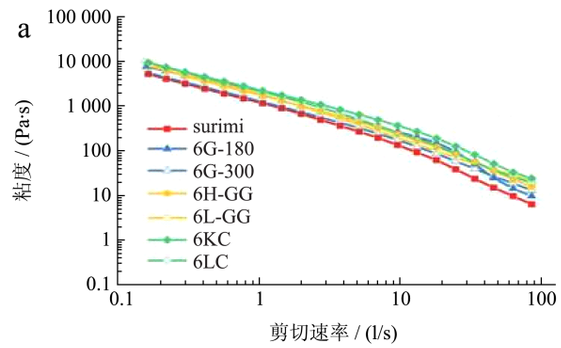
不同种类的热可逆胶体在温度扫描过程中表现出差异化的溶胶和凝胶转变特性。随温度升高，180 bloom 值明胶的 G' 和 G'' 在 35 ℃附近显著降低，Tanδ 值显著增大，这说明 35 ℃时的 180 bloom 值明胶完全融化为液体状态。而在降温过程中，G' 在 60 ℃以上仍存在波动，而 G'' 随温度降低持续增大，Tanδ 值在 40 ℃左右开始获得稳定数值，但 Tanδ 值在 25 ℃时开始降低，这意味着 180 bloom 值明胶在低于此温度条件时凝胶结构逐渐形成，明胶分子结构由无序变为有序[12]。300 bloom 值明胶的溶胶温度在 38 ℃左右，当温度高于 38 ℃后，液态明胶的 G' 大幅度降低，体系的 Tanδ 激增。值得注意的是，300 bloom 值明胶的降温过程中没有出现 Tanδ 平稳阶段，这可能是因为高 bloom 值明胶需要更温和的冷却条件（如缓慢降温）才能实现充分的分子排列。高酰基结冷胶在升温过程中的 G' 和 G'' 值变化幅度较低，显示出较好的热稳定性，而低酰基结冷胶随温度升高 G' 和 G'' 值显著降低。降温扫描过程中，Tanδ 值快速下降，此时体系中双分子螺旋结构大量生成，形成坚硬且非弹性的凝胶[24]。κ-卡拉胶和 ι-卡拉胶在温度扫描过程中均可观测到明显的溶胶和凝胶转变。升温至 60 ℃附近时，κ-卡拉胶的 G' 值快速下降，Tanδ 值开始显著增大，此时 κ-卡拉胶开始融化。随温度升高，ι-卡拉胶的 G' 和 Tanδ 值显著变化温度在 55 ℃左右，温度高于 70 ℃时以液体形式存在。与 κ-卡拉胶相比，ι-卡拉胶在高温下表现出较低的类流体特性，且凝胶结束温度更低。尽管 κ-卡拉胶和 ι-卡拉胶之间的分子结构差异较小，但已有研究指出，κ-卡拉胶的螺旋结构广泛聚集使得 κ-卡拉胶凝胶更加脆和坚硬，而 ι-卡拉胶仅形成少量的螺旋聚集体，其凝胶柔软且有弹性[25]。

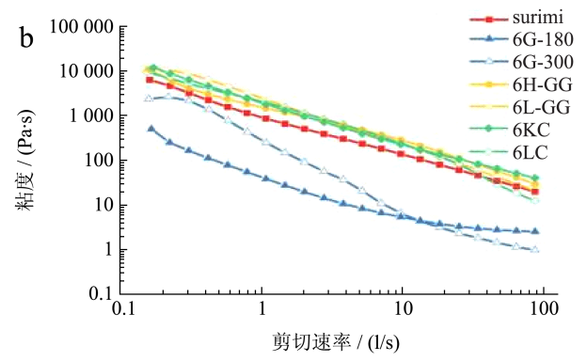
综上，鱼糜在升温过程中会发生热凝胶化转变，粘度增加不利于鱼糜在微波 3D 打印管路中的挤出，而明胶能在中温段（40 ℃和 45 ℃）下就表现出较低的粘度和较强的流体特征，高酰基结冷胶具有较好的热稳定性，低酰基结冷胶在升温过程中材料的类流体性质增强，表现出更强的流动性，卡拉胶随温度变化在中高温段（40 ℃至 80 ℃）发生明显的融化－凝胶转变，可见，热可逆胶体能够调控鱼糜浆料在微波 3D 打印过程中的流变学性质，进而影响其打印性能。

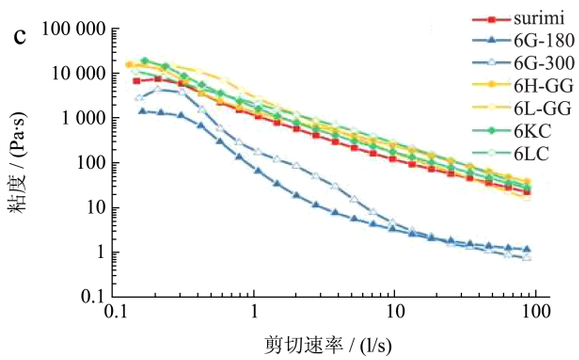
2.2 不同种类热可逆胶体对鱼糜浆料流变学性能的影响

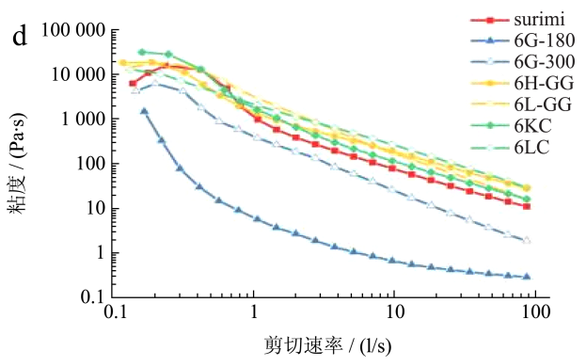
热可逆胶体在不同温度下表现出差异化的粘度和模量特性，基于以上性质，为了揭示不同种类的热可逆胶体对鱼糜浆料剪切稀化行为和粘弹性响应的调控规律，通过动态流变学分析手段，系统表征了添加不同种类热可逆胶体对鱼糜浆料的流变特性的影响。由图 4 可知，所有添加热可逆胶体的鱼糜样品都表现出剪切变稀的流体特征。添加热可逆胶体后，鱼糜浆料的粘度增大。40 ℃时，明胶完全融化，添加 300 bloom 值明胶的鱼糜浆料粘度随剪切速率的增大显著降低，添加 180 bloom 值明胶的鱼糜浆料粘度远低于纯鱼糜浆料。当温度继续升高，添加 180 bloom 值明胶比 300 bloom 值明胶对鱼糜表现出更强的粘度稀化作用[26]。温度升至 80 ℃时，仅添加高酰基结冷胶的鱼糜浆料的粘度高于纯鱼糜浆料，这一方面是由于高酰基结冷胶具有

更好的热稳定性，另一方面是由于高酰基结冷胶具有更多的乙酰基和甘油酰基，线性结构较少，空间位阻更大，可以与鱼糜蛋白形成更强大的凝胶网络，因此，高酰基鱼糜浆料表现出比低酰基鱼糜浆料更高的粘度效应。









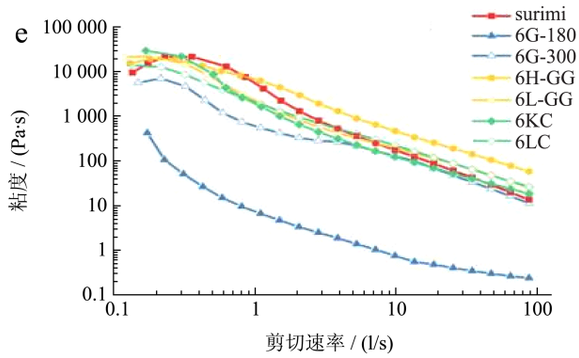
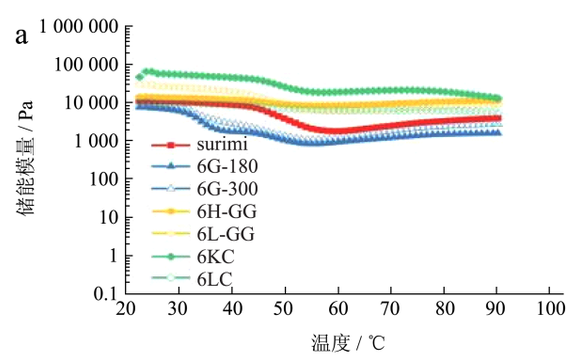
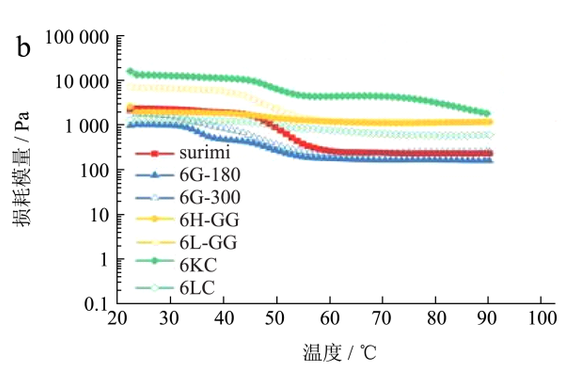
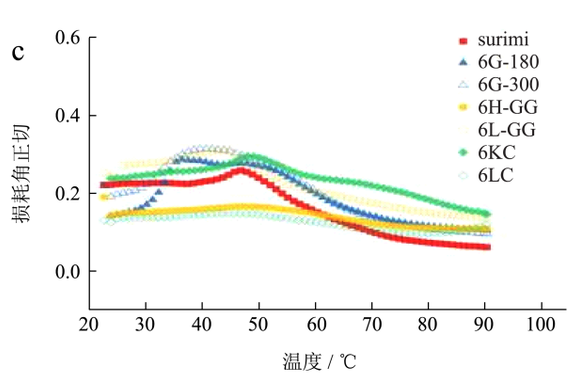


图 4 不同温度下添加不同种类热可逆胶体的鱼糜浆料的粘度变化

Fig.4 Changes in viscosity of surimi with different types of thermo-reversible colloids at different temperatures







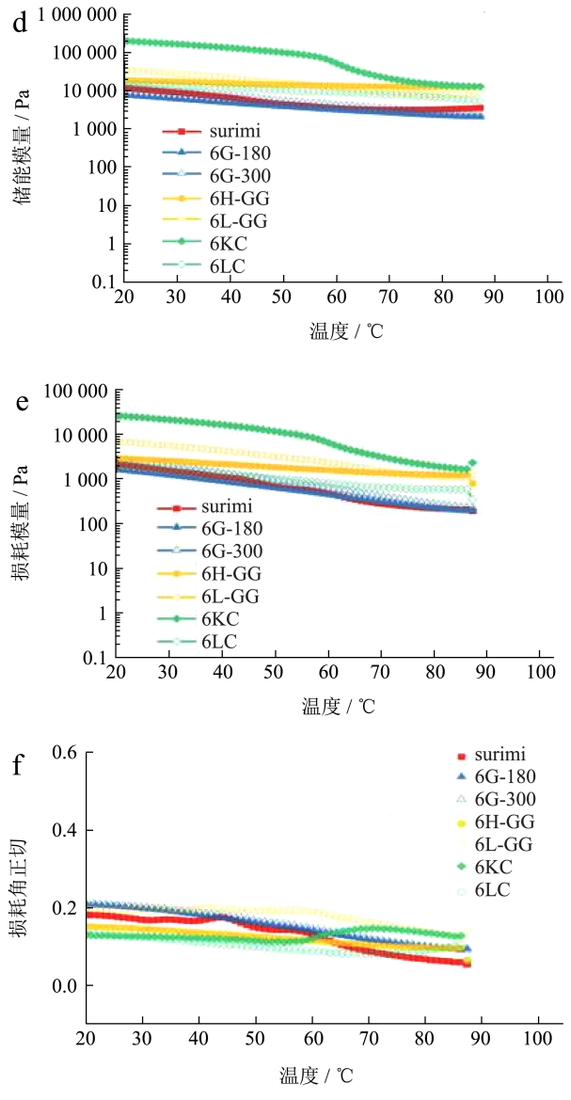


图 5 添加不同种类热可逆胶体的鱼糜浆料的温度扫描

Fig.5 Temperature scan of surimi with different types of thermo-reversible colloids

注：a 为升温状态下的储能模量，b 为升温状态下的损耗模量，c 为升温状态下的损耗角正切，d 为降温状态下的储能模量，e 为降温状态下的损耗模量，f 为降温状态下的损耗角正切。

微波 3D 打印是一段连续式升温变化过程，浆料对温度的响应会严重影响微波 3D 打印的效果，因此，进一步利用动态流变学手段分析热可逆胶体对浆料打印过程的影响。图 5 显示了添加热可逆胶体的鱼糜浆料在升温（20~90 ℃）和降温（90~20 ℃）过程中剪切模量和 Tanδ 值的变化。温度扫描流变测试过程中，添加热可逆胶体的鱼糜浆料表现出与纯鱼糜浆料类似的模量变化趋势。在升温过程中，添加明胶能显著降低浆料在 30~50 ℃温度区间内的模量。其中，180 bloom 值明胶的鱼糜浆料出现两个模量下降阶段，第一个低谷出现在 35 ℃附近，这对应于明胶的熔化[24]。添加卡拉胶和结冷胶的鱼糜浆料表现出比纯鱼糜体系更平缓的模量变化趋势，其中高酰基结冷胶组和 ι-卡拉胶组的模量变化最平缓。降温过程中，所有浆料 G' 和 G'' 在冷却过程中逐渐增大，说明凝胶的网状结构逐渐加强。添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料的模量随温度降低获得最高的模量值，这表明 κ-卡拉胶可以增强鱼糜的凝胶化过程[27]。加入热可逆胶体后，升温过程中浆料的 Tanδ 峰值会发生偏移。纯鱼糜浆料的 Tanδ 峰值是 46.7 ℃，添加 300 bloom 值明胶和低酰基结冷胶的鱼糜浆料的 Tanδ 峰值向左偏移，分别为 40.6 ℃和 43.7 ℃，而添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料的 Tanδ 峰值向右偏移至 48.0 ℃，这意味着这些胶体可以影响体系的凝胶化转变。

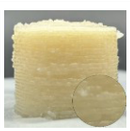
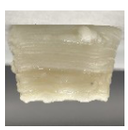
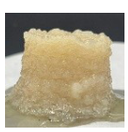
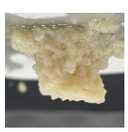
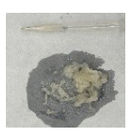
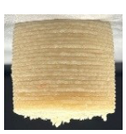
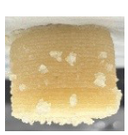
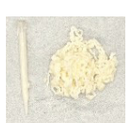
2.3 不同种类热可逆胶体对鱼糜微波3D打印效果的影响

流变学特性展现了热可逆胶体改善鱼糜高温微波 3D 打印性能的可能性，因此，需进一步验证添加热可逆胶体的鱼糜浆料在不同温度下的可打印性及打印效果。如表 3 所示，随打印温度的增加，鱼糜浆料的挤出丝开始受热凝胶，挤出丝膨胀并发生明显的弯曲形变，当挤出头温度达到 45 ℃，鱼糜打印产品无法完成挤出和成型[7]。6G-180 浆料能完成 60 ℃的挤出堆叠而 6G-300 浆料只能在 45 ℃及以下进行打印。微波 3D 打印过程中，明胶分子受热后螺旋结构会展开，而融化后的 300 bloom 明胶比 180 bloom 明胶具有更低得粘度，且根据打印效果图也可以看出 6G-300 浆料在更低温度下就能观察的显著的明胶融化析出现象，因此微波 3D 打印过程中 300 bloom 明胶更容易析出，进而 6G-300 浆料在高温下的挤出头内以鱼糜的凝胶为主导，表现为 6G-300 浆料在 60 ℃时能观察到明胶的析出但浆料无法继续挤出。结合流变学性质可知，添加 180 bloom 明胶可以有效降低高温条件下鱼糜浆料的粘度和粘弹性，能实现 60 ℃的微波 3D 打印，因此 180 bloom 明胶具有实现高温鱼糜微波 3D 打印过程的潜力。而高酰基结冷胶的粘度和粘弹性受温度影响较小，且低酰基结冷胶的粘度和模量变化依然无法较好的干预鱼糜的凝胶过程，6H-GG 浆料和 6L-GG 浆料分别在 45 ℃和 60 ℃时发生管路堵塞。添加卡拉胶的鱼糜浆料能提高浆料的挤出温度但高温条件下的挤出丝层间粘合能力差，其中 6KC 浆料能完成 60 ℃下的流畅挤出但打印制品无法堆叠，而 6LC 浆料在 60 ℃会发生管路堵塞。这可能是因为 κ-卡拉胶在 60 ℃刚开始融化，其

大部分分子仍保持双螺旋结构的聚集状态[21]。虽然这种状态下的 κ-卡拉胶具有一定的粘度和流动性，但无法达到如明胶一般流动，此时鱼糜蛋白聚集占据 6KC 浆料的主体地位。尽管 ι-卡拉胶具有与 κ-卡拉胶类似的溶胶变化特性，但 6LC 浆料在温度扫描过程中表现出比 6KC 浆料和纯鱼糜浆料更低的 Tanδ，表明在微波 3D 打印过程中越难挤出，因此 6LC 浆料在 60 ℃时易发生堵塞。

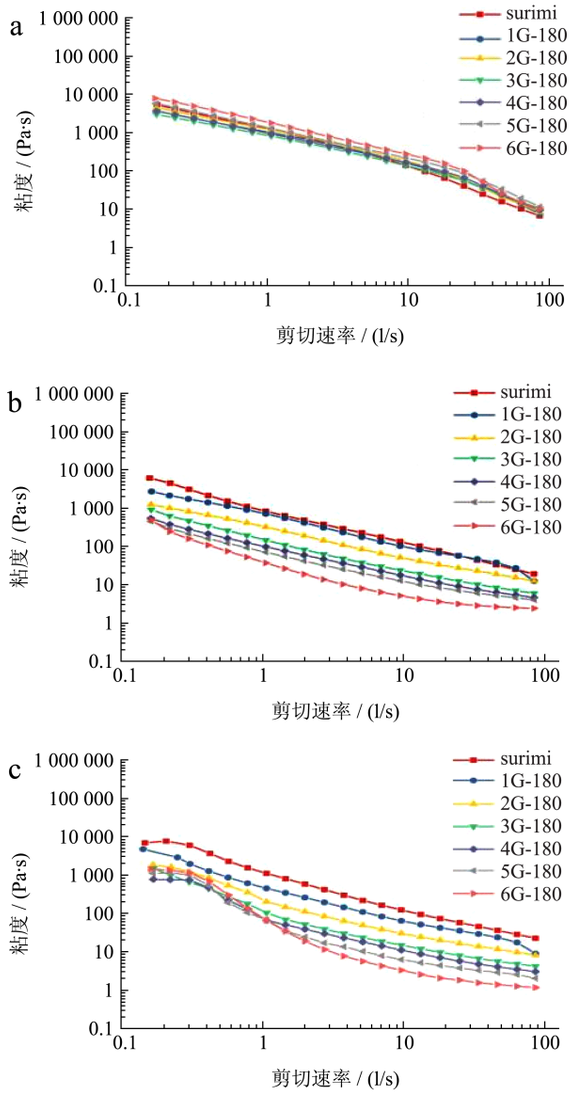
表 3 添加不同种类热可逆胶体的鱼糜浆料的微波3D打印效果

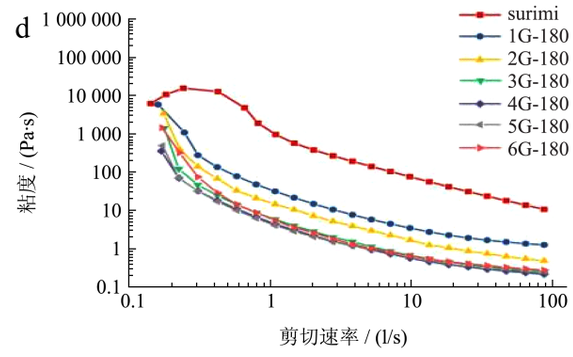
Table 3 Microwave 3D printing effect of surimi with different kinds of thermo-reversible colloids

	20 ℃	40 ℃	45 ℃	60 ℃
Surimi				无法挤出
6G-180				
6G-300				
6H-GG				无法挤出
6L-GG				
6KC				
6LC				

2.4 不同浓度的180 bloom明胶对鱼糜浆料流变学性能和微波3D打印效果的影响

基于 180 bloom 值明胶的相变温度点及其对鱼糜浆料流变学特性的影响，发现添加高浓度（6 wt.%）180 bloom 值明胶可以显著降低升温状态下浆料的粘度，进而改善较高温度下浆料的可打印性，使鱼糜浆料的可打印温度提高至 60 ℃，但打印过程存在液体析出，不利于制品的成型和固化。因此，进一步探究了不同 180 bloom 值明胶添加量（1 wt.%~6 wt.%）对鱼糜浆料流变学性能和微波 3D 打印效果的影响。图 6 表示出不同 180 bloom 值明胶添加浓度对浆料粘度变化的影响，发现所有添加明胶的浆料在任意温度下均能维持剪切稀化特性。常温测试环境（20 ℃）下，各组浆料粘度差异较小，但随着测试温度的提升，提高明胶添加浓度会显著降低浆料粘度，强化混合浆料体系的剪切变稀性质，说明明胶的融化过程能够降低鱼糜的凝胶效果。而在 45 ℃时，4 wt.%及以上明胶添加量的鱼糜浆料在低剪切速率下粘度变化较小，这可能由于明胶融化后脱离体系所导致的。





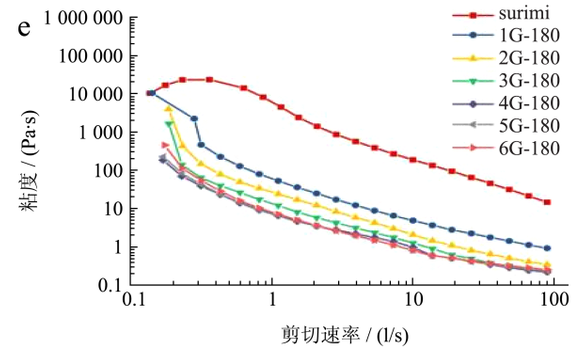
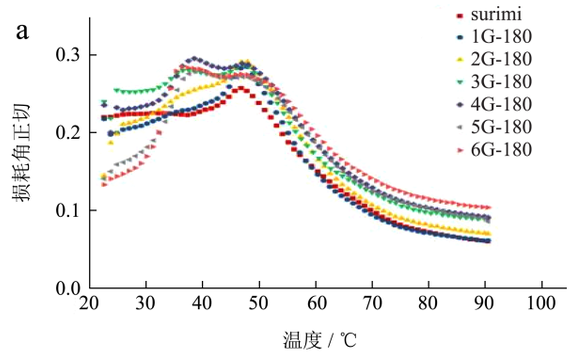


图 6 添加不同浓度 180 bloom 明胶的鱼糜浆料的粘度变化

Fig.6 Changes in viscosity of surimi with gelatin at different concentrations of 180 bloom



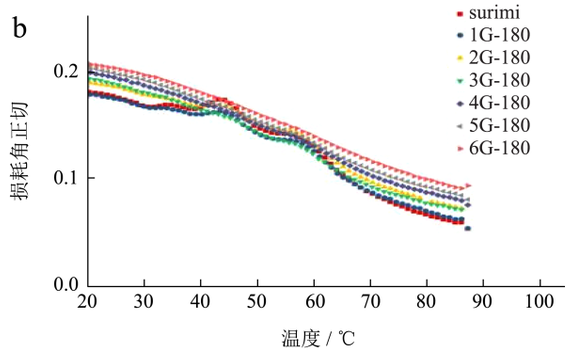


图 7 添加不同浓度 180 bloom 明胶的鱼糜浆料的温度扫描

Fig.7 Temperature scan of surimi with gelatin at different concentrations of 180 bloom

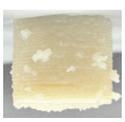
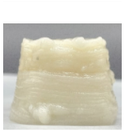
注：a 为升温状态下的损耗角正切，b 为降温状态下的损耗角正切。

图 7 的升温凝胶化过程显示，当温度高于 35 ℃时，添加明胶的鱼糜浆料体系的 Tanδ 值均高于纯鱼糜体系。当温度在 35 ℃至 37 ℃之间时，添加明胶的鱼糜浆料体系的 Tanδ 值稳步上升，3 wt.% 至 6 wt.% 明胶浓度鱼糜浆料体系在 37 ℃附近时 Tanδ 值出现第一个峰值。这是由于明胶的融化温度为 35 ℃左右，此时明胶出现融化现象，而鱼糜未发生相态转变。当温度高于 37 ℃低于 47 ℃时，1 wt.% 和 2 wt.% 明胶浓度的鱼糜浆料体系 Tanδ 值保持上升趋势，而 3 wt.% 明胶浓度以上的鱼糜浆料体系 Tanδ 值存在轻微下降。所有体系在 47 ℃左右出现明显峰值，此时鱼糜开始发生凝胶，添加明胶的鱼糜浆料体系的 Tanδ 值均大于鱼糜体系。但 5 wt.% 和 6 wt.% 明胶添加量的鱼糜浆料体系 Tanδ 值略低于其他明胶浓度浆料，这是由于高明胶添加量在 47 ℃时明胶会以液态形式析出。当温度高于 50 ℃时，添加明胶的鱼糜浆料体系和纯鱼糜体系 Tanδ 值均呈下降趋势，鱼糜浆料中蛋白大量变性并交联，这种聚集使凝胶结构逐渐形成[23]。降温温度扫描过程中，鱼糜 Tanδ 值阶段性上升，说明鱼糜凝胶在冷却阶段形成并强化。

添加不同浓度 180 bloom 明胶的鱼糜浆料的微波 3D 打印效果如表 4 所示。室温状态（20 ℃）下，所有浆料均可获得较好的打印制品。当打印温度升高至 40 ℃时，明胶发生相变融化，底部挤出丝不足以维持三维结构的力学完整性，导致高明胶添加量（4 wt.%~6 wt.%）的打印样品在重力作用下呈现出明显的底部坍塌现象。更高打印温度（45 ℃）下，纯鱼糜浆料无法获得较好的打印制品，而添加明胶的鱼糜浆料能继续挤出，但打印制品存在挤出丝不连续和表面粗糙的现象，形变现象会随着明胶添加量的提升而降低。当明胶添加增加到 5 wt.% 和 6 wt.% 时，45 ℃下的打印制品有明显融化后的液态明胶析出。当挤出头温度为 60 ℃时，3 wt.% 以上明胶添加量的打印制品挤出丝表面析出明显的液态明胶，且随着明胶添加量的增加愈发明显。此时的打印制品扭曲，层与层之间发生偏移，无法形成完整结构，仅 6 wt.% 明胶添加量的打印制品能维持较好的打印模型，但仍能清楚的观察到挤出丝下落和堆叠结构疏松。这与 Zhao 等[7]的微波 3D 打印鱼糜研究相比，成型温度提高了 5 ℃，挤出温度提高了 15 ℃。

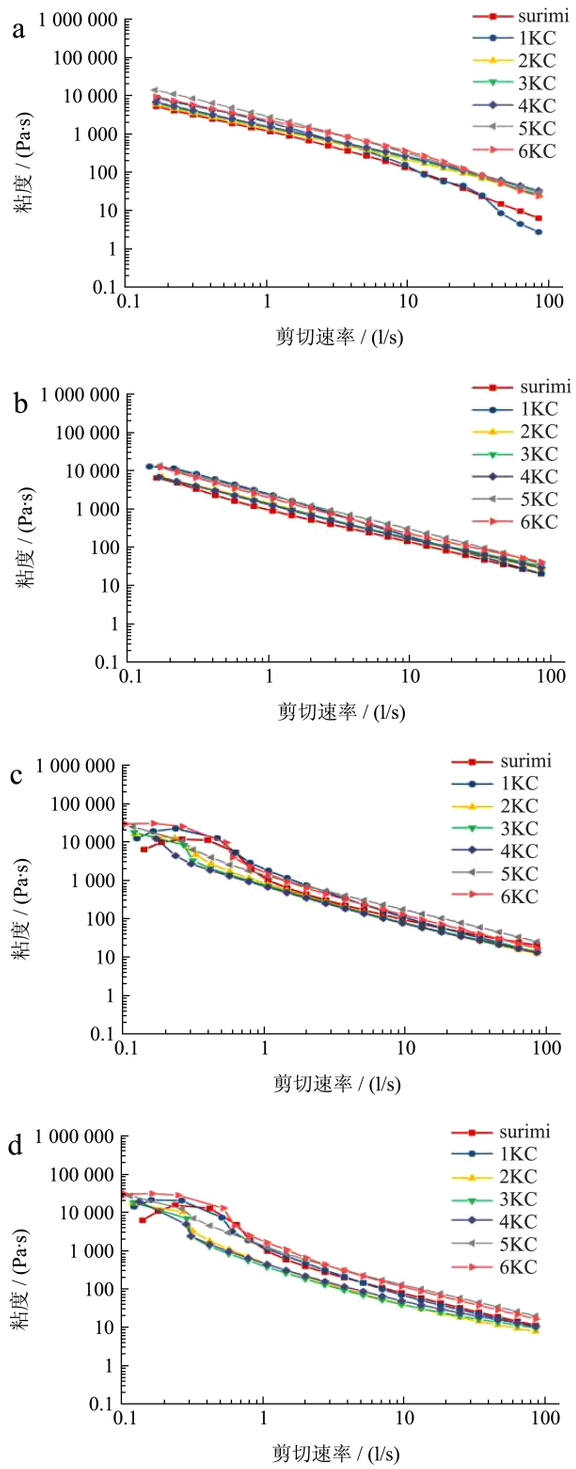
表 4 添加不同浓度180 bloom明胶的鱼糜浆料的微波3D打印效果

Table 4 Microwave 3D printing effect of surimi with different concentrations of 180 bloom gelatin

	20 ℃	40 ℃	45 ℃	60 ℃
Surimi				无法挤出
1G-180				
2G-180				
3G-180				
4G-180				
5G-180				
6G-180				

2.5 不同浓度的κ-卡拉胶对鱼糜浆料流变学性能和微波3D打印效果的影响

基于 κ-卡拉胶的相变温度点及其对鱼糜凝胶过程中流变学特性的影响，发现添加高浓度 κ-卡拉胶可以使升温过程中鱼糜浆料的 Tanδ 值发生偏移，并能使浆料在 60 ℃下流畅挤出，但打印浆料由于较强的粘弹特性使得挤出丝无法按预设模型进行堆叠，因此，进一步探究了不同 κ- 卡拉胶添加量（1 wt.%~6 wt.%）对鱼糜浆料流变学性能和微波 3D 打印效果的影响。图 8 表示在不同温度下浆料粘度随 κ-卡拉胶添加量的变化。20 ℃和 40 ℃下，所有浆料都具有剪切稀化特性，且添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料比纯鱼糜浆料具有更高的粘度。当温度升高至 80 ℃，所有添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料体系粘度均低于纯鱼糜体系，符合卡拉胶溶液粘度随温度衰减的流变学特征。1 wt.% κ-卡拉胶浓度的鱼糜浆料体系在 45 ℃以上时表现出类似与纯鱼糜浆料体系的粘度变化，即在低剪切速率下无法维持粘度随剪切速率的增大而降低，这是因为低浓度的 κ-卡拉胶无法弱化鱼糜的凝胶效果。



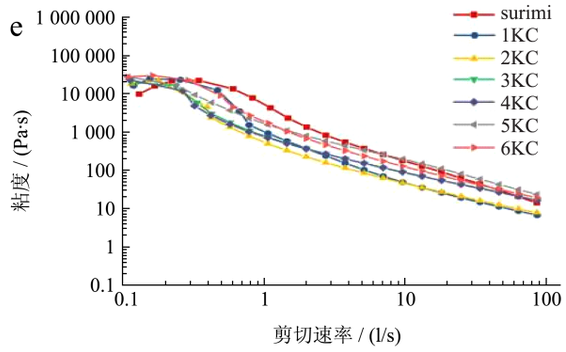


图 8 添加不同浓度 κ–卡拉胶的鱼糜浆料的粘度变化

Fig.8 Changes in viscosity of surimi with different concentrations of κ-carrageenan

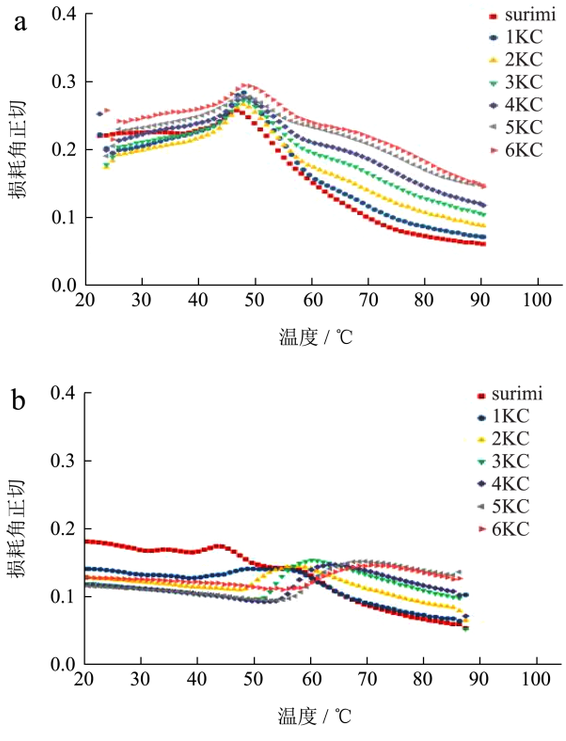


图 9 添加不同浓度 κ–卡拉胶的鱼糜浆料的温度扫描

Fig.9 Temperature scans of surimi with different concentrations of κ-carrageenan

注：a 为升温状态下的损耗角正切，b 为降温状态下的损耗角正切。

如图 9 所示。混合体系 Tanδ 值随卡拉胶含量的增加而增大，其中 5 wt.% 和 6 wt.% 的卡拉胶浓度混合体系始终高于鱼糜体系。45 ℃以下时，3 wt.% 以下卡拉胶浓度的混合体系 Tanδ 值均小于鱼糜体系，4 wt.% 卡拉胶浓度混合体系的 Tanδ 值在 32 ℃前低于鱼糜体系。温度高于 49 ℃时，所有混合体系的 Tanδ 值开始下降但均高于鱼糜体系，说明高温条件下 κ-卡拉胶的存在可以弱化体系的类固体性质，从而更利于高温下的浆料挤出。降温过程中，添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料体系存在明显的凝胶强化过程，且随 κ-卡拉胶浓度的增大，凝胶强化开始温度越高，如 1 wt.% κ-卡拉胶添加量的鱼糜浆料体系 Tanδ 转变温度为 53.9 ℃，而 6 wt.% κ-卡拉胶添加量的鱼糜浆料体系 Tanδ 转变温度增大到 70.6 ℃，这表明 κ-卡拉胶含量越高，浆料凝胶化转变越迅速。当降温过程结束时，所有添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料体系的 Tanδ 值均低于纯鱼糜浆料，说明添加 κ-卡拉胶可以获得更加稳定和坚固的交联结构，从而使打印制品具有更强的抗形变能力[1,3]。

表 5 添加不同浓度κ–卡拉胶的鱼糜浆料的微波3D打印效果

Table 5 Microwave 3D printing effect of surimi with different concentrations of κ-carrageenan

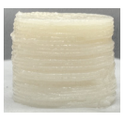
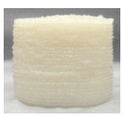
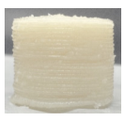
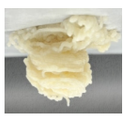
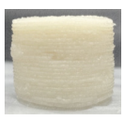
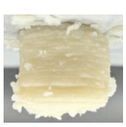
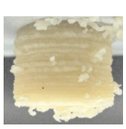
	20 ℃	40 ℃	45 ℃	60 ℃
Surimi				无法挤出
1KC				
2KC				
3KC				
4KC				
5KC				
6KC				

表 5 展示了不同浓度的 κ-卡拉胶对鱼糜浆料微波 3D 打印效果的影响。打印效果表明，随着 κ-卡拉胶浓度的增加，鱼糜浆料的打印质量和可挤出温度有所改善。20 ℃和 40 ℃时所有添加 κ-卡拉胶的鱼糜浆料均能获得结构完整的打印制品。当温度为 45 ℃时，κ-卡拉胶添加量为 1 wt.% 至 3 wt.% 的鱼糜浆料能完成挤出，但打印过程中出现形状变形、挤出丝不均匀和层

间结合不良的问题。当 κ-卡拉胶含量达到 4 wt.% 及以上时，浆料能按照预设模型进行打印，并且获得具有较好结构稳定性的打印制品。但 5 wt.% 和 6 wt.% 的 κ-卡拉胶添加量下所得到的打印图形表面粗糙，且伴随明显大颗粒出现。这说明高浓度的可以确保 45 ℃下打印过程的顺利进行，并提高打印样品的稳定性，但会对打印精度造成一定影响[6]。这与 Zhao[7]之前的微波 3D 打印鱼糜相比，鱼糜可成型温度提高了 5 ℃。温度达到 60 ℃时，打印制品结构失稳，挤出丝坍塌。这主要是因为此温度下，浆料流变特性与打印过程不匹配，导致形状保持性差和层间粘附力不足。当温度达到 80 ℃，鱼糜凝胶剧烈，挤出喷嘴堵塞使得打印过程终止。

3 结论

基于不同种类热可逆胶体对鱼糜浆料流变学性能的影响可知，180 bloom 明胶和 κ-卡拉胶具有实现鱼糜高温微波 3D 打印的潜力，而结冷胶不适用于改善鱼糜微波 3D 打印。结合 1 wt.%~6 wt.% 浓度的 180 bloom 值明胶和 κ-卡拉胶对鱼糜浆料流变学性质和微波 3D 打印效果的调控规律可知，明胶可以让鱼糜浆料具有较强的剪切稀化行为，并且明胶在 37 ℃附近的相变过程削弱鱼糜 45 ℃左右的凝胶化过程，以完成更高温度下的微波 3D 打印挤出过程。但在更高的温度下，明胶融化程度过高伴随液态明胶析出。而 κ-卡拉胶可以让鱼糜浆料具有较好的剪切稳定性和粘弹性行为，适合用于维持打印结构和形状的稳定性。但高温下挤出丝凝胶固化过于迅速，使得挤出浆料无法完成堆叠，再结合其溶胶温度点（约 60 ℃）和溶胶变化性质，其可用于调节 60 ℃左右的鱼糜凝胶过程。与现有微波 3D 打印研究相比，热可逆胶体可以使鱼糜微波 3D 打印挤出温度提高 15 ℃左右，可成型温度提高了 5 ℃左右。

参考文献

[1] ZHANG L Z, DONG H S, YU Y B, et al. Application and challenges of 3D food printing technology in manned spaceflight: A review [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2022, 57(8): 4906-4917.

[2] SOHEL A, SAHU S, MITCHELL G R, et al. 3D Food printing: A comprehensive review and critical analysis on technologies, food materials, applications, challenges, and future prospects [J]. Food Engineering Reviews, 2025, 17(2): 220-248.

[3] WANG L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 220: 101-108.

[4] KIM S M, KIM H W, PARK H J. Preparation and characterization of surimi-based imitation crab meat using coaxial extrusion three-dimensional food printing [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 71: 102711

[5] YU N N, GONG H, YUAN H, et al. Effects of calcium chloride as a salt substitute on physicochemical and 3D printing properties of silver carp surimi gels [J]. CyTA - Journal of Food, 2022, 20(1): 1-12.

[6] YANG R Z, BAO L X, LIU Y J, et al. Plant oil body as an effective improver for surimi-based 3D printing [J]. Additive Manufacturing, 2024, 93: 104422.

[7] ZHAO Z L, WANG Q, YAN B W, et al. Synergistic effect of microwave 3D print and transglutaminase on the self-gelation of surimi during printing [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 67: 102546.

[8] SAMATRA M Y, NOOR N Q I M, RAZALI U H M, et al. Bovidae-based gelatin: Extractions method, physicochemical and functional properties, applications, and future trends [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(4): 3153-3176.

[9] ZHANG T, XU J M, HUANG S D, et al. Application progress of fish skin gelatins in food processing industry [J]. Journal of Fisheries of China, 2022, 46(11): 2241-2255.

[10] UDO T, MUMMALETI G, MOHAN A, et al. Current and emerging applications of carrageenan in the food industry [J]. Food Research International, 2023, 173: 113369.

[11] JIANG S S, MA Y Y, WANG Y H, et al. Effect of κ-carrageenan on the gelation properties of oyster protein [J]. Food Chemistry, 2022, 382: 132329.

[12] PETCHARAT T, BENJAKUL S. Effect of gellan incorporation on gel properties of bigeye snapper surimi [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 746-753.

[13] WU J T, XIAO J, ZHU M Y, et al. Study of physicochemical and gelation properties of fish gelatin from different sources [J]. Applied Sciences, 2023, 13(9): 5337.

[14] YU X F, ZHAO Z L, ZHANG N N, et al. Effects of preheating-induced denaturation treatments on the printability and instant curing property of soy protein during microwave 3D printing [J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133682.

[15] LIN Q Z, SHANG M S, LI X J, et al. Rheology and 3D printing characteristics of heat-inducible pea protein-carrageenan-glycyrrhizic acid emulsions as edible inks [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 147: 109347.

[16] XU H, GAO Z W, HUANG M C, et al. Static stability of partially crystalline emulsions stabilized by milk proteins: Effects of κ-carrageenan, λ-carrageenan, ι-carrageenan, and their blends [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 147: 109387

[17] WANG J, JIANG Q J, HUANG Z Y, et al. Rheological and mechanical behavior of soy protein-polysaccharide composite paste for extrusion-based 3D food printing: Effects of type and concentration of polysaccharides [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 153: 109942.

[18] FAMTA P, SHAH S, FERNANDES V, et al. Quality by design (QbD) assisted Fabrication & evaluation of Simvastatin loaded Nano-Enabled thermogel for melanoma therapy [J]. International Journal of

Pharmaceutics, 2022, 628: 122270.

[19] WANG Y, HAN L, YU W Y, et al. Carrageenan addition improves the melting temperature and 3D printing performance of the gelatin system [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144: 108918.

[20] JOLY-DUHAMEL C, HELLIO D, AJDARI A, et al. All gelatin networks: 2. The master curve for elasticity [J]. Langmuir, 2002, 18(19): 7158-7166.

[21] LIU S J, BAO H Q, LI L. Thermoreversible gelation and scaling laws for graphene oxide-filled κ-carrageenan hydrogels [J]. European Polymer Journal, 2016, 79: 150-162.

[22] KONG W J, ZHANG T, FENG D D, et al. Effects of modified starches on the gel properties of Alaska Pollock surimi subjected to different temperature treatments [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 20-28.

[23] CAO H W, ZHU H P, WANG Q, et al. Intervention on activity and structure of cathepsin L during surimi gel degradation under microwave irradiation [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105705.

[24] KIRCHMAJER D M, STEINHOFF B, WARREN H, et al. Enhanced gelation properties of purified gellan gum [J]. Carbohydrate Research, 2014, 388: 125-129.

[25] GEONZON L C, KOBAYASHI M, TASSIERI M, et al. Microrheological properties and local structure of ι-carrageenan gels probed by using optical tweezers [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108325.

[26] CHENG Y, WANG W T, ZHANG R, et al. Effect of gelatin bloom values on the physicochemical properties of starch/gelatin-beeswax composite films fabricated by extrusion blowing [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106466.

[27] XU Y Q, YU J, XUE Y, et al. Enhancing gel performance of surimi gels via emulsion co-stabilized with soy protein isolate and κ-carrageenan [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108217.