马铃薯淀粉 3D 打印工艺及其 3D 打印结构的研究

冯传兴，周泉城

（山东理工大学农业工程与食品科学学院，山东省高校农产品功能化技术重点实验室，山东淄博 255049）

摘要：为了开发马铃薯淀粉 3D 打印工艺，探讨 3D 打印淀粉食材在 3D 打印前、中、后三个阶段中理化结构、物性的变化。本论文基于淀粉糊化特性，提出一套新的马铃薯淀粉 3D 打印原理，并采用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、示差扫描量热法(DSC)和质构分析的方法对 3D 打印淀粉食材的颗粒结构、结晶结构、分子结构、热力学性质和质构特性进行分析。糊化马铃薯淀粉分子发生黏连，凝胶化；3D 打印显著降低了糊化马铃薯淀粉的黏附性、硬度和凝胶性，但对其热力学性质、结晶结构和分子化学键等没有显著影响，仅改变了颗粒结构的表面光滑度。说明 3D 打印仅改变了糊化马铃薯淀粉部分物性性能，对理化结构没有影响。本研究为 3D 打印技术在食品生产中的应用提供理论依据和技术支持，具有重大理论研究价值和实际应用意义。

关键词：3D 打印；食材；马铃薯淀粉；糊化；理化结构；物性

文章篇号：1673-9078(2017)9-183-188 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.9.027

3D Printing Processing of Potato Starch and the Changes in Its Structure and Properties

FENG Chuan-xing, ZHOU Quan-cheng

(Shandong University of Technology, School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong Provincial Universities Key Laboratory of Functionalization Technologies for Agricultural Products, Zibo 255049, China)

Abstract: The aim of this work was to develop a three-dimensional (3D) printing procedure for potato starch and to investigate the changes in physical and chemical structure and properties of potato starch during the 3D printing process. In this paper, a new type of 3D printing principle for potato starch is proposed based on starch gelatinization. The particle structure, crystal structure, molecular structure, thermal properties, and textural properties of 3D-printed starch were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), and texture analysis. The results showed that the physical and chemical structure and properties of the gelatinized potato starch changed remarkably, and adhesion and gelation occurred among the potato starch molecules. 3D printing significantly reduced the adhesiveness, hardness, and gelling property of gelatinized potato starch but had no significant effects on the thermal properties, crystalline structure, and chemical bonds, and changed only the surface smoothness in the particle structure. These results indicated that 3D printing changed only some of the physical properties of gelatinized potato starch and had no effect on the physical and chemical structure. This study provides a theoretical basis and technical support data for application of the 3D printing technology to food production and should be useful for theoretical research and practical applications.

Key words: three-dimensional printing; food materials; potato starch; gelatinization; physical and chemical structure; properties of matter

3D 打印作为一项新兴技术，在世界范围内受到越来越多的关注，被誉为“第三次工业革命”[1]。近年来，随着 3D 打印材料的不断突破发展，3D 打印技术在食品行业的应用已有报道，如有面团、肉酱、奶酪和巧克力等[2-4]。但由于食品卫生性、食用安全性、支撑弱和造型差等特点限制了 3D 打印技术在食品行业的快速发展[5]，因此食品类 3D 打印材料的研发成为食品 3D 打印技术发展的关键。

3D 打印技术中食品材料的类型按照物料供应方式可分为液体、粉末和细胞类；液体基材料的打印可以通过挤压或喷墨过程实现；基于粉末材料的 3D 打印是通过热源（激光或热空气）加热粉末颗粒和粘合剂，使其熔融沉积而成；细胞生物打印技术则被用于

收稿日期：2017-06-01

作者简介：冯传兴（1991-），男，硕士研究生，研究方向：功能性食品加工及评价

通讯作者：周泉城（1977-），男，博士，副教授，研究方向：功能性食品研究

打印人造肉[2]。在淀粉类 3D 打印材料的设计过程中，由于淀粉与冷水形成的淀粉糊在 3D 打印挤压过程会形成暂时性的固体，无法实现 3D 打印[6]。但含水量30%以上时，淀粉可在 55~80 ℃下糊化，并具有一定黏弹性和可塑性，适合于 3D 打印[7]。

马铃薯淀粉粒径大，其支链淀粉分子上结合有磷酸基，具有糊化温度低、膨胀容易、吸水力强及保水力大等性质[8]，这些性质说明马铃薯淀粉作为 3D 打印材料开发，具有一定的优势。豌豆蛋白是一种氨基酸比例均衡，适量添加可提高产品营养，改善产品质构和增强产品稳定性等[9]。

本研究以马铃薯淀粉为基料，通过探讨 3D 打印对糊化马铃薯淀粉理化性质、结构和物性等影响规律，揭示马铃薯淀粉实现 3D 打印的物性要求，以期为马铃薯淀粉在 3D 食品打印领域的应用提供理论依据和技术参数。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

马铃薯淀粉，潍坊三兄弟淀粉厂；豌豆蛋白，烟台双塔食品股份有限公司；黄油，市售。

1.1.2 仪器

3D 打印机：CSE 1 型，昆山博力迈三维打印科技有限公司；扫描电镜：Quanta 250 型，美国 FEI 公司；多晶 X-射线衍射仪：D8 ADVANCE 型，德国 Brucker AXS 公司；傅立叶变换红外光谱仪：Nicolet 5700 型，美国 Thermo Electron 公司；质构仪：TMS 2000 型，美国 FTS 公司；示差扫描量热仪：Q100 型，美国 TA 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品准备

马铃薯淀粉与豌豆蛋白(总质量 6%)充分混匀，加与马铃薯淀粉等重量的水在 67 ℃下进行糊化，将淀粉质量 20%的黄油融化后加入到糊化后的混合料中，67 ℃水浴加热，搅拌均匀，将其揉制成团，即可用于 3D 打印。将 3D 打印食材在 38 ℃下干燥，待恒重后用粉碎机粉碎成粉末状，以 100 目细筛筛选，待测。

1.2.2 扫描电镜(SEM)观察

胶纸法：将样品粉末用导电两面胶纸固定在样品座上，使用真空镀膜仪喷镀导电层，然后在加速电压 10 kV，放大倍数 1000 倍下对样品进行电镜观察[10]。

1.2.3 X 射线衍射(XRD)测试

将样品粉末置于铝片 15 mm×20 mm×1.5 mm 的孔中，随后压紧，进行射线衍射测试。XRD 的测试条件为：扫描范围：3~50 °；测角精度：2θ≤±0.01 °；角分辨率：FWHM≤±0.1；角度重现性：±0.0001 °[11]。

1.2.4 红外光谱(FT-IR)测试

溴化钾压片法：称取约 2 mg 的样品与 100~200 mg 溴化钾粉末充分混合，球形研磨机研磨 1~2 min，抽空下压成透明薄片，装入压片夹，以溴化钾空白压片作对照在 4000~400 cm^{-1} 波长范围内进行扫描[12]。

1.2.5 质构特性测试

用 TPA 模式测定淀粉团的质构特性，质构仪参数设定：测前速度 5.0 mm/s，测试速度 1.0 mm/s，测后速度 1.0 mm/s，压缩率 70%，起点感应力 5 g，两次压缩时间间隔为 5 s。

1.2.6 热力学性质(DSC)测试

准确称取 6~7 mg 样品粉末密封于铝制坩埚内，放入仪器样品架上，用空坩埚作对照，通入 50 mL/min 的氮气，在 20~170 ℃范围内以 10 ℃/min 的升温速率进行升温测试[12]。

1.2.7 数据统计分析

采用 SPSS 19.0 对试验数据进行方差和显著性分析，通过 Origin 8.5 作图。

2 结果与分析

2.1 3D 打印对马铃薯淀粉质构的影响

由图 1 可见，与马铃薯淀粉相比，糊化马铃薯淀粉和其 3D 打印物质构特性均显著发生改变。与糊化马铃薯淀粉相比，糊化的马铃薯淀粉经 3D 打印后，酥脆性、剪切力、硬度、内聚性、咀嚼性、胶凝性和黏附性显著变小，弹性无显著变化。黏附性影响因子包括黏结性、聚合性和结合能力。黏性强，容易挤压成型。附着性大，则易黏在机器上，附着性太小则不易 3D 打印物堆叠。淀粉糊化，黏附性变强，易成团，可塑性强；淀粉完全糊化时，黏附性最强，可塑性最强[13]。综上所述，糊化显著改变了马铃薯淀粉质构性质，特别是黏附性、胶凝性和硬度。而 3D 打印则显著降低了糊化马铃薯淀粉的黏附性、胶凝性和硬度。这三项对 3D 打印物机械支撑和可打印性至关重要。

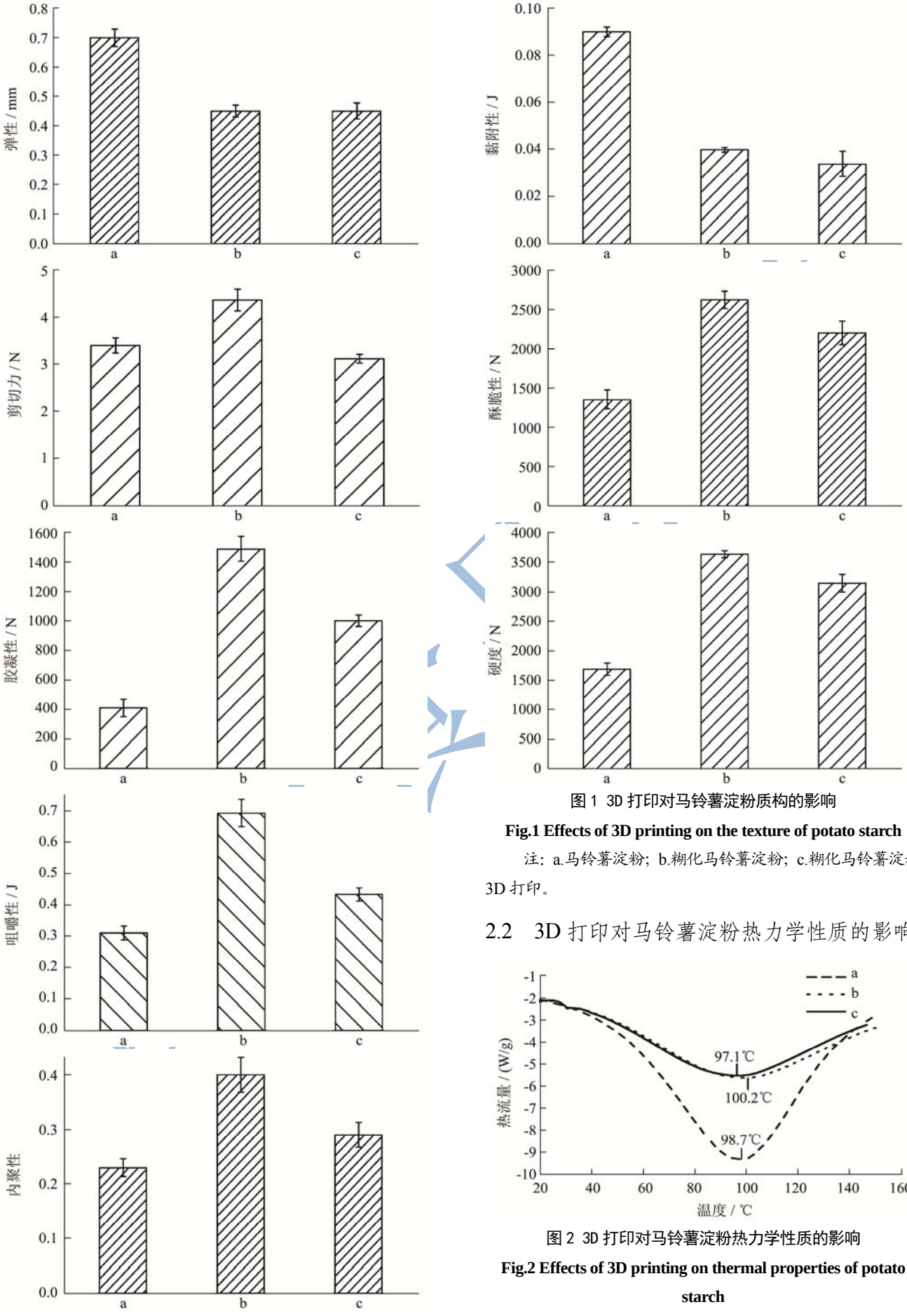


图 1 3D 打印对马铃薯淀粉质构的影响

Fig.1 Effects of 3D printing on the texture of potato starch

注：a.马铃薯淀粉；b.糊化马铃薯淀粉；c.糊化马铃薯淀粉 3D 打印。

2.2 3D 打印对马铃薯淀粉热力学性质的影响

图 2 3D 打印对马铃薯淀粉热力学性质的影响

Fig.2 Effects of 3D printing on thermal properties of potato starch

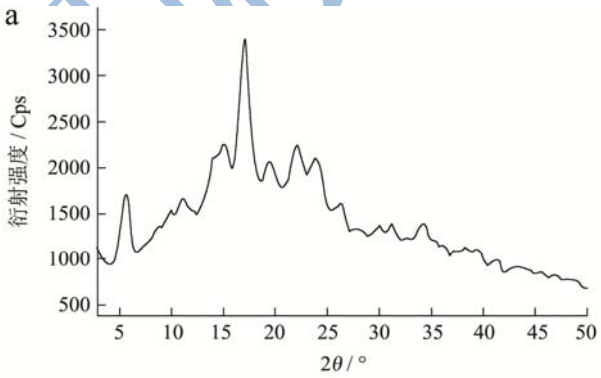
注：a.马铃薯淀粉；b.糊化马铃薯淀粉；c.糊化马铃薯淀粉 3D 打印。

马铃薯淀粉、糊化马铃薯淀粉及其 3D 打印物干燥粉碎后，经 DSC 分析结果如图 2 所示，糊化马铃薯淀粉和其 3D 打印物的玻璃化转变温度温度(T_g)分别为 29 ℃和 30 ℃。在 40~160 ℃之间出现的峰为淀粉-脂类-蛋白复合物的熔融峰，马铃薯淀粉、糊化马铃薯淀粉及其 3D 打印物的熔融温度分别为 98.7 ℃、100.2 ℃和 97.1 ℃。糊化马铃薯淀粉及其 3D 打印物的熔融吸热焓降低，两者之间无显著性差异。这说明 3D 打印技术对糊化马铃薯淀粉的热力学特性有影响，但不显著。马铃薯淀粉中淀粉、脂肪、蛋白质形成复合物，且有报道称脂肪、蛋白质对复合物的 T_g、熔融温度有显著影响[14]。由此可知，马铃薯淀粉糊化对其实现 3D 打印至关重要。但马铃薯淀粉如何糊化后实现 3D 打印，以及不同阶段的糊化产物与马铃薯淀粉 3D 打印效果的关系未有报道，而这正是本项目研究的内容。3D 打印对糊化马铃薯淀粉的结构、性能也有作用，但无显著性差异。

2.3 3D 打印对马铃薯淀粉结构的影响

2.3.1 结晶结构

由图 3 可知，马铃薯淀粉经糊化和 3D 打印后除一个最强衍射峰外，其余衍射峰强度均出现降低或消失，说明结晶结构遭到了一定程度的破坏。与糊化马铃薯淀粉相比，3D 打印后 20 °处出现一个较强衍射峰，说明 3D 打印破坏了糊化马铃薯淀粉非结晶区，导致马铃薯淀粉结晶区暴露或结晶结构形成，衍射强度增加，出现新的衍射峰，但破坏程度不显著，衍射峰不明显。此外，淀粉与其他物质结合，产生一种具有结晶结构的物质，而产生衍射峰。总之，XRD 结果可知，糊化和 3D 打印对马铃薯淀粉结晶结构均有显著影响，3D 打印对糊化马铃薯淀粉非结晶区也有影响，但不显著。



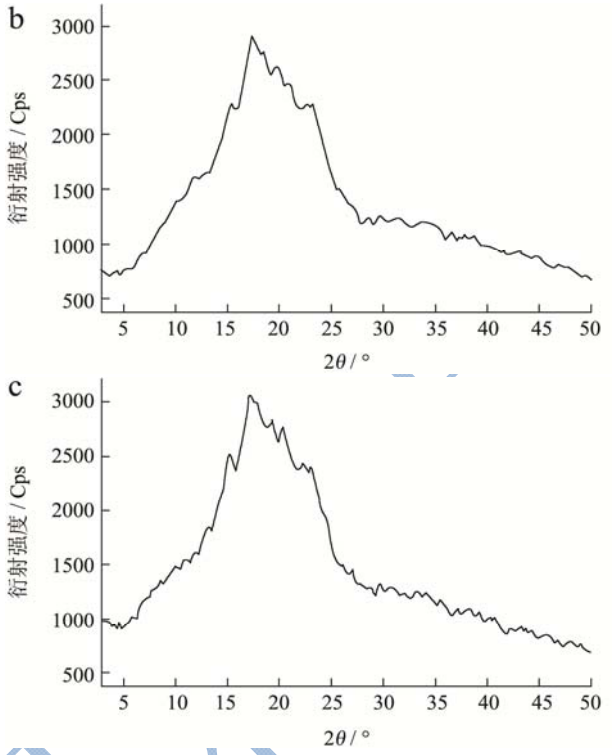


图 3 3D 打印对马铃薯淀粉结晶结构的影响

Fig.3 Effects of 3D printing on the crystalline structure of potato starch

注：a.马铃薯淀粉；b.糊化马铃薯淀粉；c.糊化马铃薯淀粉 3D 打印。

2.3.2 颗粒结构

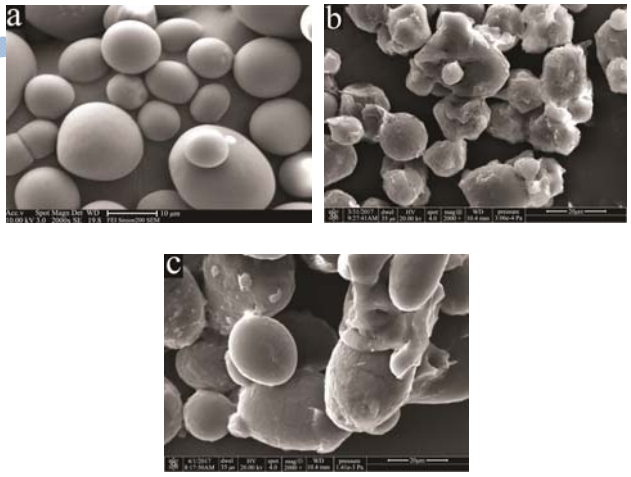


图 4 马铃薯淀粉颗粒结构 SEM 图

Fig.4 SEM photomicrographs of potato starch granules

注：a.马铃薯淀粉；b.糊化马铃薯淀粉；c.糊化马铃薯淀粉 3D 打印。

由图 4 可知，马铃薯淀粉颗粒是表面光滑、两端没有明显差异的椭球体[15]，而经糊化和 3D 打印后的淀粉颗粒表面有粗糙，光滑完整的颗粒减少，而破损

的淀粉颗粒增多，且淀粉颗粒之间互相交联，有成团的现象。与糊化马铃薯淀粉相比，由于 3D 打印机螺杆的挤压作用，3D 打印显著改善淀粉颗粒表面的粗糙度，但没有显著改变淀粉颗粒之间的交联程度。总之，SEM 结果可知，糊化对马铃薯淀粉颗粒结构有显著影响，但 3D 打印仅使得糊化马铃薯淀粉颗粒表面光滑。

2.3.3 分子结构

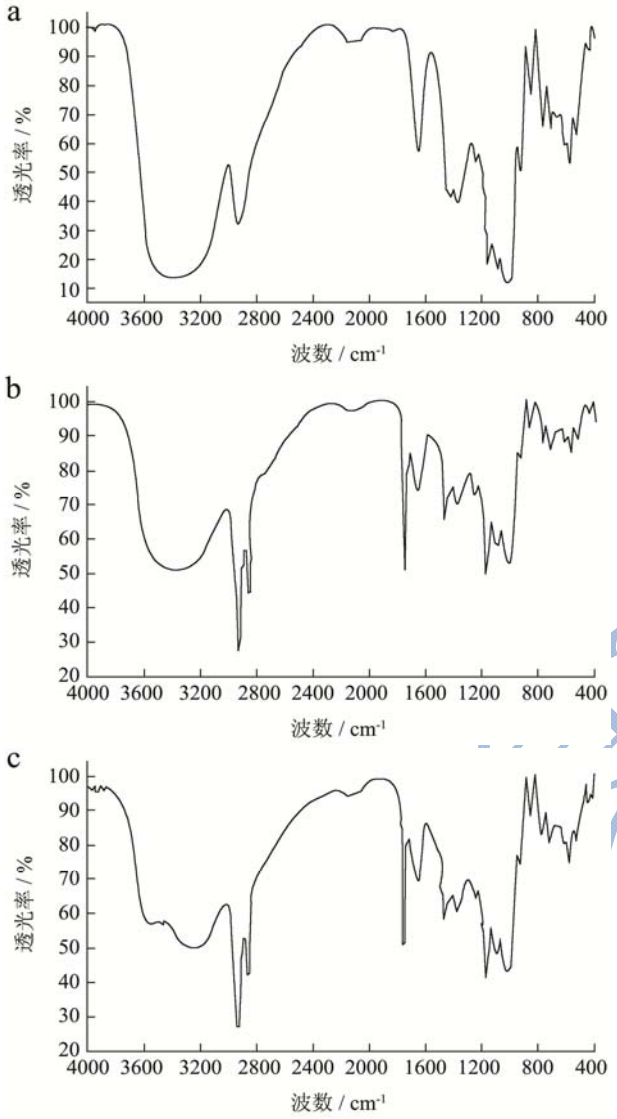


图 5 马铃薯淀粉颗粒 IR 图

Fig.5 FT-IR spectra of potato starch granules

注：a.马铃薯淀粉；b.糊化马铃薯淀粉；c.糊化马铃薯淀粉 3D 打印。

由图 5 可知，与马铃薯淀粉相比，糊化马铃薯淀粉和其 3D 打印物在 1462 cm^{-1}、1746 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处均出现吸收峰，分别是-CH_3 不对称变形、C=C 伸缩震动和 C-H 对称伸缩。3700~3000 cm^{-1} 处的吸收峰，是由马铃薯淀粉分子羟基 O-H 伸缩震动产生的[16]，而糊化马铃薯淀粉经 3D 打印后 IR 图谱中在 3540 cm^{-1} 附近出现新的 O-H 伸缩震动，但并不明显。综上可见，糊化显著改变了马铃薯淀粉的官能团组成，但相比于糊化马铃薯淀粉，3D 打印并没有使糊化马铃薯淀粉出现新的官能团。研究表明，糊化后的马铃薯淀粉可以实现 3D 打印，糊化是马铃薯淀粉实现 3D 打印的条件之一。



图 6 马铃薯淀粉 3D 打印物

Fig.6 A product of 3D printing based on potato starch

3 结论

3.1 糊化对马铃薯淀粉能否 3D 打印至关重要。糊化作用显著性改变了马铃薯淀粉的理化结构和质构，且马铃薯淀粉分子发生黏连，凝胶化。3D 打印对糊化后的马铃薯淀粉显著性影响主要表现在黏附性、硬度和凝胶性等物性方面，对糊化马铃薯淀粉的热力学性质、结晶结构和分子结构等没有显著作用，对颗粒结构的影响只在表面，对颗粒之间的交联程度没有显著影响。这说明 3D 打印对糊化马铃薯淀粉的影响只涉及部分物性性能，对其理化结构没有影响。

3.2 本研究提出了一套实现马铃薯淀粉 3D 打印的工艺理论。马铃薯淀粉 3D 打印物质地紧凑，构型复杂，具有一定的高度(图 6)。但如何延长保质期以及 3D 打印物在后续加工中变化有待进一步研究。

参考文献

[1] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Additive manufacturing. Continuous liquid interface production of 3D objects [J]. Science, 2015, 347(6228): 1349-1352

[2] 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

[3] Yang F, Zhang M, Bhandari B. Recent development in 3D food printing [J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2015, 2(2): 1457-1459

[4] Hao L, Mellor S, Seaman O, et al. Material characterisation and process development for chocolate additive manufacturing [J]. Virtual and Physical Prototype, 2010, 5(2):

57-64

[5] 李汉初.3D 打印技术的发展给石化行业提供的机会[J].合成树脂及塑料,2015,32(3):73-76
LI Han-chu. Opportunities of the development of three dimensional pring technology for the petrochemical industry [J]. China Synthetic Resin and Plastic, 2015, 32(3): 73-76

[6] 胡飞,陈玲,李琳,等.微软细化马铃薯淀粉流变学特性的研究(一)[J].中国粮油学报,2003,18(2):60-63
HU Fei, CHEN Ling, LI Lin, et al. Study on rheological properties of micronized potato starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Association, 2003, 18(2): 60-63

[7] 吕振磊,李国强,陈海华.马铃薯淀粉糊化及凝胶特性研究[J].食品与机械,2010,26(3):22-27
LV Zhen-lei, LI Guo-qiang, CHEN Hai-hua. Gelationization and gel properties of potato starch [J]. Food and Machinery, 2010, 26(3): 22-27

[8] 汪兰,任斯忱,杜欣,等.不同品种马铃薯淀粉物化特性与组成结构的关系[J].食品科学,2010,31(21):39-44
WANG Lan, REN Si-chen, DU Xin, et al. Characterization and correlation analysis of physico-chemical properties of starch from different potato cultivars [J]. Food Science, 2010, 31(21): 39-44

[9] 马宁,魏姜勉.豌豆蛋白的改性及其开发利用研究进展[J].中国市场,2015,32:231-233
MA Ning, WEI Jiang-mian. Research progress on modification and development of pea protein [J]. China Market, 2010, 31(21): 39-44

[10] Brandemarte E A, Franco C M L, Lopes-Filho J F. Physicochemical properties of maize starch obtained from intermittent milling and dynamic (IMDS) under various steeping conditions [J]. Cereal Chemistry, 2004, 81(3): 369-376

[11] 李永平.多孔淀粉颗粒空腔结构及其晶体结构的研究[J].粮食加工,2016,41(4):44-48
LI Yong-ping. Research on cavity structure of porous starch and its crystal structure [J]. Cereals and Oils Processing, 2016, 41(4): 44-48

[12] 马成业.低温挤压添加淀粉酶的脱胚玉米生产糖浆的糖化实验研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2010
MA Cheng-ye. Study on degermed corn added with amylase extruded at low temperature for production syrup [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2010

[13] 甘淑珍,付一帆,赵思明.小麦淀粉糊化的影响因素及黏度稳定性研究[J].中国粮油学报,2009,24(2):36-39
GAN Shu-zhen, FU Yi-fan, ZHAO Si-ming. Forming and viscosity stability of wheat starch paste [J]. Journal of the Chinese Cereals and Association, 2009, 24(2): 36-39

[14] Kawai K, Takato S, Sasaki T, et al. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 228-234

[15] 张燕鹏,庄坤,丁文平,等.豌豆淀粉与马铃薯淀粉、玉米淀粉理化性质比较[J].食品工业科技,2016,37(4):183-186
ZHANG Yan-peng, ZHUANG Kun, DING Wen-ping, et al. Comparison of physicochemical properties of pea starch, potato starch and corn starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(4): 183-186

[16] Liu J, Ming J, Li W, et al. Synthesis, characterisation and *in vitro* digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance [J]. Food Chemistry, 2012, 133(4): 1196-1205