

加工方式改善 3D/4D 打印天然食品的研究进展

顾泽鹏, 李美雯, 余林蔓, 刘洋, 曾珍, 刘韞滔*

(四川农业大学食品学院 四川雅安 625014)

摘要 近年来,3D/4D 打印技术凭借个性化、精准定制等优势,吸引研究者越来越多的关注,然而在如何提高 3D/4D 打印天然食品的精度等问题上存在着巨大挑战。目前,针对此类问题的研究大多集中于通过加入添加剂和调整加工方式来提高食品的印刷性能,而关于加工方式缺乏系统的总结和分析。为了明确加工方式改善 3D/4D 打印天然食品的原理,本文概述加热、研磨、盐处理 3 种加工方式对 3D/4D 打印食品油墨的流变性能、微观结构、水分分布、感官特性等打印性能的改善作用,以期为 3D/4D 打印技术的发展提供理论依据。

关键词 3D/4D 打印; 加工方式; 印刷性能

文章编号 1009-7848(2023)10-0393-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.10.038

3D 打印是一种利用计算机建模,以逐层堆积的方式构造对象的技术^[1],目前被广泛应用于食品、航空、医药等众多领域^[2]。近年来,3D 食品打印技术得到迅速发展,与传统手工制作相比,3D 打印能够根据不同人群需求定制营养成分,制造精细纹理结构^[3-4]。4D 打印是对 3D 打印的扩充,在 3D 打印的基础上引入时间轴^[5],通过特定外加刺激,如 pH、微波、光等条件使食品发生感官或营养成分的可预测变化^[6]。对 4D 打印的研究也日益增长。

迄今为止,通过改良 3D 打印设备来提高打印效率,探寻打印参数并改善打印工艺,以及通过改善食品本身的流变特性以提高打印精度,成为 3D 食品打印的研究热点^[7-9]。针对天然淀粉基材料打印精度低、喷头挤出性能差等缺点,范东翠等^[10]通过蓝莓果粉与马铃薯淀粉结合形成更加致密的淀粉网络结构,增加其表观黏度,进而改善打印的精度。虽然加入食品添加剂能够显著改善 3D 打印印刷的能力,但是会影响食品原有的风味,并且若添加过量也会造成食品安全问题^[11]。相反,通过改变加工方式在不引入外源化合物的前提下,能使食品材料展现出良好的 3D/4D 打印特性^[12]。例如,小麦蛋白凝胶强度能够在一定条件的微波下得到加

强^[13],同时经微波加工的食品也会在色泽、质感等感官方面发生变化^[14]。

本文从加热、研磨、盐离子处理等角度综述其对打印食品的流变、水分分布、微观结构和感官的改善作用,并提出建议和展望,为推动 3D/4D 打印研究提供理论参考。

1 3D/4D 打印技术概述

3D 打印又称增材制造(AM),从 2007 年康奈尔大学第 1 次引入食品领域后就得到广泛关注^[15]。利用 3D 打印,研究人员可以根据人群的个性化需求,开发众多结构精妙、功能性强的食品。例如,随着咀嚼吞咽障碍的老年患者的日益增加,Xing 等^[16]制作出基于食用菌基的易吞咽高值化 3D 打印食品。Derossi 等^[17]通过在食材中添加儿童所需营养素,定制出以改善儿童健康水平为目的的水果零食。Muthurajan 等^[18]以土豆皮为原料制作 3D 打印面条,实现了零价值土豆皮工业废料的增值。可见,3D 打印技术能够更好地服务生活并创造出社会价值。

3D 打印的基本原理如图 1 所示,在印刷前利用 CAD 建立模型,将模型导入系统,用软件读取模型横截面信息,将物料填入注射器。在打印过程中,将物料按横截面形状以线条挤出,层层堆积形成产品^[19]。综上所述,选择具备适合黏度并能堆积成型的物料是 3D 打印成功的前提。目前面团^[20]、巧克力^[21]、肉糜^[22]等材料已被成功应用于 3D 打

收稿日期: 2022-10-18

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC0088);
川菜发展研究中心科研项目(CC20Z09)

第一作者: 顾泽鹏,男,本科生

通信作者: 刘韞滔 E-mail: lyt_taotao@163.com

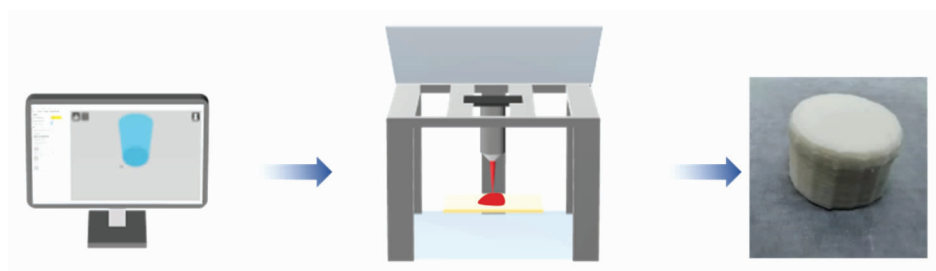


图1 3D 打印原理图

Fig.1 3D printing principle diagram

印中。

4D 打印技术概念由麻省理工大学 Tibbits 教授在 2013 年首次提出^[23]。与 3D 打印不同,4D 打印不仅关注静态的打印对象^[24],而且是在 3D 打印基础上引入时间轴,使 3D 打印产品的形状、功能、感官随产生的外加刺激而发生演变^[25]。实现 4D 打印通常包括 3 个方面,分别是接受刺激并发生变化的食品原料,促使原料演变的刺激,物料接受刺激发生改变的时间^[26]。近年来,4D 打印相比于 3D 打印,因营养成分不发生变化等优势而得到广泛研究。

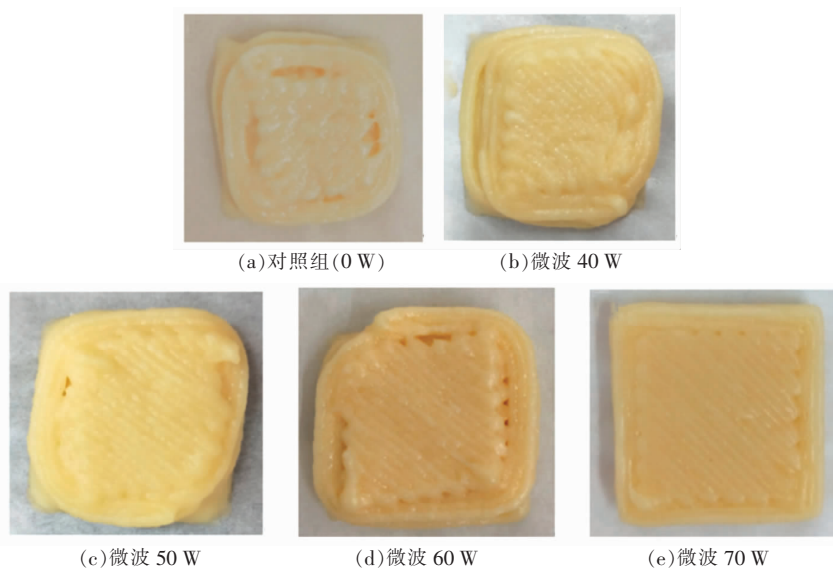
2 加工方式对印刷食品流变的改善作用

物质的流变学中,储能模量 G' 是指被储存能量使材料恢复形状的能力,反映材料的固体行为,而损耗模量 G'' 是指通过材料变形所失去的能量,

反映材料的液体行为^[27-28]。 G' 和 G'' 的测定对应 3D 打印的两个过程,即:材料在剪切作用下顺利从喷头挤出;挤出后具备良好的自支撑能力,能够堆积,同时保持良好的印刷形状^[29]。这就要求材料在 3D 打印过程中黏度发生动态变化,满足黏度能在剪切作用下变小,剪切消失后又能迅速恢复较强的机械强度,形成 3D 打印产品^[30]。适合的储能模量、损耗模量和具备假塑性的材料是 3D 打印成功的关键。如何提高油墨流变性已成为研究人员的重点研究方向。

2.1 热处理对印刷食品材料流变特性的改善作用

凝胶的高黏度特性可以使其获得良好的自支撑能力,然而,高黏度导致的喷头堵塞阻碍了 3D 打印的顺利进行。为解决该问题,可以通过加热处理来降低油墨的表观黏度。如图 2 所示,经微波加热的淀粉油墨显示出较好的印刷性能^[31]。在淀粉

图2 微波功率对 3D 打印物体质量的影响^[31]Fig.2 Effect of microwave power on the quality of 3D printed objects^[31]

凝胶体系中,淀粉浓度和打印温度是影响流变的关键因素^[32]。高浓度淀粉使得凝胶体系交联点增加^[33],促使其与氢键结合的机会增多,进而增大体系的黏度^[34]。此外,当氢键处于高温下,易遭受破坏,凝胶黏度降低,而在温度降低后又迅速恢复^[35]。Liu 等^[36]研究热挤压马铃薯淀粉凝胶的 3D 打印,发现在固定淀粉含量 15% 的条件下,储能模量在温度 60~80 °C 范围内呈先增大后减小的趋势,且打印效果在 70~85 °C 时最佳。Martínez-Monzó 等^[37]制备的土豆泥体系中,稠度系数随配方中脱水马铃薯添加量的增加而增大,且随温度的升高而降低。明胶凝胶与淀粉凝胶类似,由氢键形成致密的网络结构也使其具有热可逆性^[38]。Chen 等^[39]采用 3D 打印大豆分离蛋白、明胶、海藻酸钠形成的复合凝胶,结果发现温度从 50 °C 降至 4 °C, G' 值逐渐增加,且在 30 °C 以下黏度迅速上升。这可能是由于较低温度下明胶更易形成三维网状结构以包裹水分和蛋白质,从而发生流体向凝胶的转变。

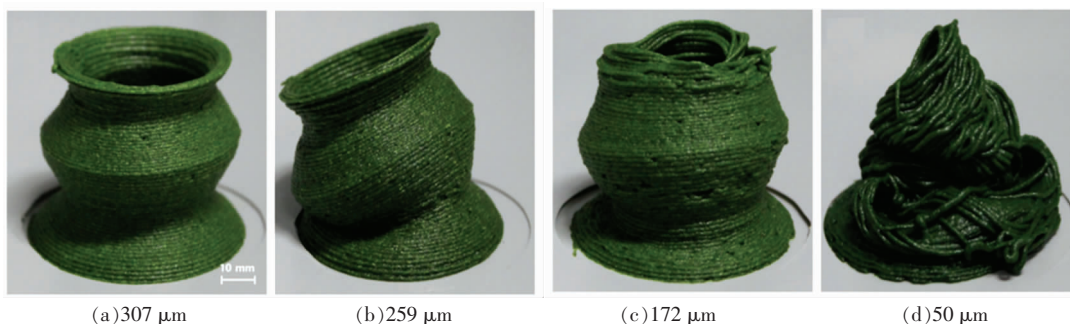


图 3 不同粒径菠菜粉的黄原胶混合物 3D 打印图像^[42]

Fig.3 3D printed image of xanthan gum mixtures of spinach powder with different particle sizes^[42]

2.3 盐处理对印刷食品材料流变特性的改善作用

盐处理技术对凝胶强度的提高作用早有报道,如闫海丽等^[44]发现 Ca^{2+} 浓度升高时,小米糊的黏度下降且更容易糊化,离子可以通过疏水作用、氢键作用等影响凝胶的形成^[45]。盐处理技术也为改善食品 3D 打印提供了新的思路。Fan 等^[46]发现协同 Ca^{2+} 的微波加热,相比微波加热草莓体系油墨表现出更高的 G' 和打印精度。而增加 NaCl 浓度导致鱼糜凝胶黏度降低,有助于油墨从喷嘴流出^[47],这可能关系鱼糜中蛋白质的变性而引起分

2.2 粒径对印刷食品材料流变特性的改善作用

食品的粒径大小也是影响 3D 打印印刷性能的关键因素,调整原料的粒径大小可以对黏度的变化起调控作用^[40]。减小粒径可以提高油墨的均匀性,减缓其喷头堵塞的问题^[18]。Feng 等^[41]对胡萝卜浆液进行不同次数的研磨,获得不同粒径的胡萝卜浆液,与马铃薯淀粉和黄原胶混合形成凝胶进行 3D 打印,结果发现打印效果随粒径的减小而逐渐改善。油墨具有剪切变稀特性,表观黏度和粒径呈负相关趋势。可能是由于高分子聚合物随粒径的减小,暴露面积增大,易与水分子形成氢键,因而黏度变大。然而,也有少数研究发现存在相反的结果。有研究表明以冻干菠菜粉为原料的凝胶体系在进行 3D 打印时,如图 3 所示,以大粒径粉末为原料获得了更好的印刷效果,且表观黏度也更大^[42]。这两个结果与之前报道相似,马铃薯粉的凝胶黏度随粒径的减小,先上升后下降,这是由于研磨导致的淀粉分子链断裂产生的小分子物质使黏性阻力减小,黏度下降^[43]。

子间的重排。

3 加工方式对印刷食品水分分布的改善作用

低场核磁共振技术(LF-NMR)是在小于 0.5 T 的磁场强度下测定氢质子横向弛豫时间(T_2)以检测 3D 打印油墨的水分分布及状态的技术^[48-49],是一种无损、快速检测技术。LF-NMR 主峰的弛豫时间和峰面积与材料的流变性能有很强的相关性^[50],弛豫时间大表明水在系统中的流动性强,而弛豫时间小反映水与系统中其它组分的结合更

强,流动性差^[51],因此可预测 3D 打印的印刷性能。

加热时间、温度、湿度都会对体系水分分布产生影响,通过弛豫时间判断结合水、不易流动水、自由水的比例,可以为 3D 打印的加工处理提供理论参考^[52-53]。在对饼干面团进行 3D 打印前处理时,Sun 等^[51]发现在不同微波功率加热条件下,面团体系中弱结合水比例下降,水分流动性减弱,主要是因为微波作用下,蛋白质与糖和其它大分子的相互作用得到加强。这个结果同样在淀粉凝胶中体现,糊化后的样品结合水比例下降,同时,糊化度的上升使得网络结构更加均匀,淀粉结合水分子的能力减弱^[54]。这对于水分含量高,自支撑能力弱的天然材料的 3D 打印具有关键作用。盐处理也会对水分分布产生重要影响。在对鱼糜凝胶进行预处理时,Wang 等^[47]发现 NaCl 添加量增多(超过 0.5 g/100 g)会导致自由水转变为结合水,减少鱼糜凝胶中的水分含量,相应凝胶强度提高。适当的前处理加工可以改善天然食品凝胶中的水分分布,使其具有适合的流变性能以支撑 3D 打印的完成。

4 加工方式对印刷食品材料微观结构的影响

利用扫描电镜的二次电子成像等技术可以获得食品表面的超微结构,因其具有景深长、视野大、样品制备简单等优势而被广泛应用于食品行业^[55-56]。不同预处理会对食品微观结构产生影响。如朱慧雪等^[57]对小麦糊粉层粉进行提取挤压处理,添加小麦粉后,随着其添加量的增多,微观结构逐渐被破坏。通过对食品微观结构的观测,研究人员可以更好地获取关于 3D 打印油墨表面结构的信息,均匀性好的效果图代表油墨具备更好的网络结构和较高的稳定性及强度^[58-59]。食品的微观结构与其品质有很大关联,因此对微观结构的测定成为许多 3D 打印研究的重要内容。

4.1 热处理对印刷食品材料微观结构的改善作用

加热的时间、温度会对食品微观结构产生一定影响,这与氢键的形成与断裂、蛋白质的延伸与降解有关^[60]。研究 3D 打印物料的微观结构能为加热工艺的确定提供理论指导。采用微波加热对小麦淀粉-木瓜体系进行预处理,Xu 等^[61]得出淀粉

颗粒会随加热而膨胀、融化并形成凝胶,淀粉颗粒的聚集使体系网络结构更加紧密,稳定性提高。同样,Zhao 等^[62]对鱼糜凝胶进行微波 3D 打印,结果高强度的微波加热使鱼糜凝胶中的水分迅速散失、蛋白质收缩,促进化学键形成而出现蛋白质的聚集体。

4.2 粒径对印刷食品材料微观结构的改善作用

李潮鹏等^[63]在研究不同粒径大小淀粉的面片时发现,适当的颗粒能填充面筋网络的空隙,使网络结构更加有序。同样在 3D 打印中,适合的研磨处理可使油墨的网络结构更加光滑、紧凑。Muthurajan 等^[18]利用工业废料土豆皮进行 3D 打印,得出小颗粒的土豆皮淀粉具有更加光滑的表面。Feng 等^[41]在进行胡萝卜浆液 3D 打印时,胡萝卜浆液的粒径越小,打印性能越好,孔径分布越均匀,微观结构越有序,这可能是由于颗粒尺寸的减小导致黏度提高,从而影响样品的微观结构。

4.3 盐处理对印刷食品材料微观结构的改善作用

适当的盐处理可以通过静电屏蔽作用削弱食品中的静电斥力,使可溶性聚集体更容易靠近交联并形成凝胶^[64]。在鱼糜凝胶前处理时加入不同比例的 NaCl 后,鱼糜凝胶的显微照片与对照凝胶相比,具有更强的聚合结构,显示出更有规律的有序结构,NaCl 的加入使游离氨基酸与蛋白质结合,减少了空隙,具有更高的黏度,促进 3D 打印的成功^[47]。

综上所述,预处理加工技术改善食品 3D 打印微观结构是可行的。良好的网络结构表明 3D 打印印刷效果提高,产品表面更加致密光滑。

5 加工方式对 3D 打印产品感官品质的改善作用

通常,人们通过味觉、视觉、嗅觉、触觉、听觉等感觉进行食品感官分析^[65]。3D 打印中,研究人员利用特定加工技术作为刺激手段,使 3D 打印产品接受刺激后发生质感、颜色、形状等方面的改变,设计出结构精美、色彩绚丽、香气扑人、受消费者青睐的 4D 打印产品。

5.1 加工改变 3D 打印产品的颜色

颜色为人们判断食品品质的“第一感觉”^[66]。研究人员通过加工技术对 3D 打印产品的颜色进

行调节,3D 打印演变成 4D 打印,更加吸引消费者的眼球。如图 4 所示,He 等^[67]研制出以富含花青素的紫色甘薯泥和土豆泥为基础的 4D 打印产品,该产品随着 pH 值的变化发生颜色转变。姜黄素的脱质子化使其在碱性条件下呈红色,在酸性或中性条件下呈黄色,利用这一特点,Chen 等^[68]制备姜

黄素莲藕凝胶,利用微波刺激 3D 打印产品,实现了颜色由黄色到红色的转变。Wang 等^[69]选取了从紫甘薯中提取的对 pH 敏感的色素,通过调节施加的电极电位,可以方便地控制颜色从淡紫色到黄色的逐渐变化。

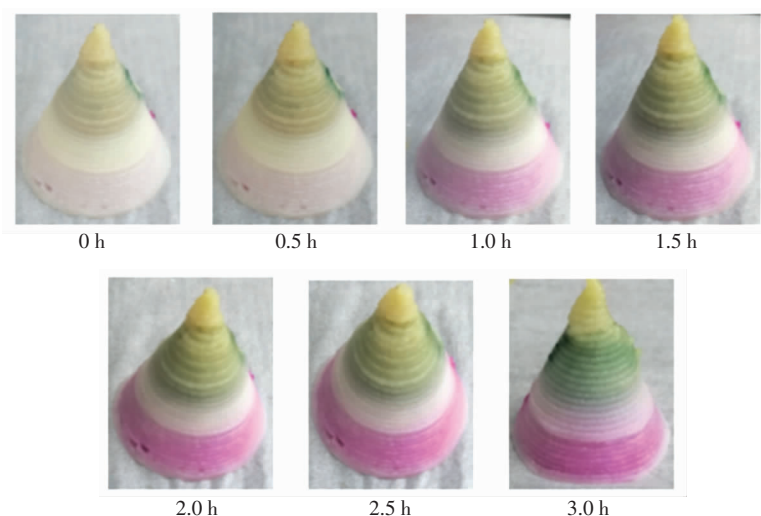


图 4 不同 pH 值的紫甘薯泥印刷土豆泥^[69]

Fig.4 Different pH values of purple sweet potato paste printing mashed potatoes^[69]

5.2 加工改变 3D 打印产品的质感

食品的质感也是影响消费者购买的重要指标之一。对 3D 打印的小麦淀粉-木瓜体系进行微波处理后,产品的黏度随微波的频率升高而变大^[61]。该结果在 Fan 等^[46]的研究结果类似:微波和盐共同处理后可以提高产品黏度,在有盐的情况下黏度更高,这是因为含盐产品更易吸收能量,微波产生的热量使溶液中的大分子与盐离子结合更紧密,从而使产品的黏度大大提高,改变了产品的质感。

5.3 加工改善 3D 打印产品的风味

随着人们生活水平的提高,对于食品风味提出了更高的要求。食品风味在食品品质中占据重要地位。Ghazal 等^[70]采用红甘蓝汁、香兰素粉、马铃薯淀粉和不同果汁混合制成的 3D 打印产品,随着 pH 的降低,产品的酸味提高,这是因为体系中氢离子浓度升高。Guo 等^[71]创新性地制备明胶-阿拉伯胶-阿拉伯油复合物微胶囊并作为刺激响应材料,在 3D 打印含黄桃的荞麦面团后,以微波刺激破坏微胶囊,促进油脂的释放,结果显示,(E)-

肉桂醛含量增加,香气物质含量增多。

6 结论与展望

本文总结了各类加工方式在食品 3D 打印技术中的研究进展,物理加工方式已被证明是有效且环保的方法,可以根据物料的特性提高印刷性能。然而,对于加热等预处理是否会破坏原料的营养价值、感官特性等需要进一步评估。因此,需要构建一个比较完善的 3D 打印评价体系,从 3D 打印的优势入手,如配制营养、定制形状等。通过测定油墨流变特性、微观结构、热性能以及产品的打印精度、感官特性、营养特性等指标进行整体评价。

此外,根据物料的打印特性和目标效果,合理选择和组合加工方式可以大大提高食品 3D 打印效果。未来研究可以集中在各种加工方式的组合和相互作用效应上。

最后,4D 打印作为 3D 打印的延伸,往往通过调节 pH、温度等条件实现打印后物质状态的改变。未来可以对 3D 打印产品的营养物质、颜色、质

感的变化机理进行解释和阐明,以生产新型食品。

参 考 文 献

- [1] BERMAN B. 3-D printing: The new industrial revolution[J]. *Business Horizons*, 2012, 55(2): 155-162.
- [2] YANG F L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 87: 67-76.
- [3] 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.
- [4] DANKAR I, HADDARAH A, OMAR F E L, et al. 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 75: 231-242.
- [5] GAO B, YANG Q Z, ZHAO X, et al. 4D bio-printing for biomedical applications [J]. *Trends in biotechnology*, 2016, 34(9): 746-756.
- [6] LEIST S K, ZHOU J. Current status of 4D printing technology and the potential of light-reactive smart materials as 4D printable materials[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2016, 11(4): 249-262.
- [7] TAN C, TOH W Y, WONG G, et al. Extrusion-based 3D food printing-Materials and machines[J]. *International Journal of Bioprinting*, 2018, 4(2): 143.
- [8] 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.
- [9] LIU Z B, ZHANG M. 3D food printing technologies and factors affecting printing precision [M]//Fundamentals of 3D food printing and applications. New York: Academic Press, 2019: 19-40.
- [10] 范东翠, 陈慧芝, 郭超凡, 等. 蓝莓果粉-马铃薯淀粉凝胶体系的 3D 打印特性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(5): 200-205.
- [11] 姜海洋, 吕东岩, 杨雪. 食品添加剂与食品安全的相关研究[J]. *食品安全导刊*, 2021(29): 171-174.
- [12] JIANG H Y, LÜ D Y, YANG X. Research on food additives and food safety[J]. *China Food Safety Magazine*, 2021(29): 171-174.
- [13] HE C, ZHANG M, FANG Z X. 3D printing of food: Pretreatment and post-treatment of materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(14): 2379-2392.
- [14] 陆毅, 穆冬冬, 罗水忠, 等. 微波预处理对热诱导小麦面筋蛋白凝胶性质和微观结构的影响[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(11): 14-19.
- [15] LU Y, MU D D, LUO S Z, et al. Effect of microwave pretreatment on gel properties and microstructure of heat-induced wheat gluten[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(11): 14-19.
- [16] 付婷婷, 覃小丽, 刘雄. 食品的微波加工研究新进展[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(4): 187-194.
- [17] FU T T, TAN X L, LIU X. New progress in microwave processing of food[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(4): 187-194.
- [18] PERIARD D, SCHAAL N, SCHAAL M, et al. Printing food [C]//2007 International Solid Freeform Fabrication Symposium. New York: Cornell University, 2007.
- [19] XING X, CHITRAKAR B, HATI S, et al. Development of black fungus-based 3D printed foods as dysphagia diet: Effect of gums incorporation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107173.
- [20] DEROSI A, CAPORIZZI R, AZZOLLINI D, et al. Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children [J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 220: 65-75.
- [21] MUTHURAJAN M, VEERAMANI A, RAHUL T, et al. Valorization of food industry waste streams using 3D food printing: A study on noodles prepared from potato peel waste[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2021, 14(10): 1817-1834.
- [22] NACHAL N, MOSES J A, KARTHIK P, et al. Applications of 3D printing in food processing [J]. *Food Engineering Reviews*, 2019, 11(3): 123-141.
- [23] LIU Y, TANG T, DUAN S Q, et al. Applicability of rice doughs as promising food materials in extru-

- sion-based 3D printing [J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, 13(3): 548-563.
- [21] SYLVESTER M, BHANDARI B, PRAKASH S. 3D food printing as a promising tool for food fabrication: 3D printing of chocolate [J]. Food Research, 2020, 4(S6): 42-53.
- [22] DICK A, BHANDARI B, PRAKASH S. 3D printing of meat [J]. Meat Science, 2019, 153: 35-44.
- [23] TIBBITS S. 4D printing: Multi-material shape change [J]. Architectural Design, 2014, 84(1): 116-121.
- [24] 岳成斌. 3D 打印 CNF 增强 PHB/PCL 复合材料的力学及形状记忆性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
- YUE C B. Mechanical and shape memory properties of CNF reinforced PHB/PCL composites using 3D printing [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.
- [25] GHAZAL A F, ZHANG M, LIU Z B. Spontaneous color change of 3D printed healthy food product over time after printing as a novel application for 4D food printing [J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(10): 1627-1645.
- [26] PEI E. 4D Printing: Dawn of an emerging technology cycle [J]. Assembly Automation, 2014, 34(4): 310-314.
- [27] 李均强. PVC 基木塑复合材料结构与性能的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- LI J Q. Research on the structure and properties of PVC-based wood-plastic composite materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [28] 孟杰. 沙蒿籽胶对马铃薯淀粉和羊肉肌原纤维蛋白凝胶特性的影响 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2021.
- MENG J. Effect of *Artemisia sphaerocephala* krasch gum on the gel properties of potato starch and mutton myofibrillar protein [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2021.
- [29] CHEN H, XIE F, CHEN L W, 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] DEMEI K, ZHANG M, PHUHONGSUNG P, et al. 3D Food printing: Controlling characteristics and improving technological effect during food processing [J]. Food Research International, 2022, 156(2): 111120.
- [31] SUN Y N, ZHANG M, CHEN H Z. LF-NMR intelligent evaluation of rheology and printability for 3D printing of cookie dough pretreated by microwave [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 132: 109752.
- [32] DANKAR I, PUJOLÀ M, EI OMAR F, et al. Impact of mechanical and microstructural properties of potato puree-food additive complexes on extrusion-based 3D Printing [J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(11): 2021-2031.
- [33] 潘治利, 张焱, 艾志录, 等. 马铃薯淀粉糊化和凝胶特性与马铃薯粉品质的关系 [J]. 食品科学, 2017, 38(5): 197-201.
- PAN Z L, ZHANG Y, AI Z L, et al. Relationship between gelatinization and gelling properties of potato starch and potato noodles [J]. Food Science, 2017, 38(5): 197-201.
- [34] GUO L, HU J, ZHANG J J, et al. The role of entanglement concentration on the hydrodynamic properties of potato and sweet potato starches [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 1-8.
- [35] KRYSZYJAN M, CIESIELSKI W, KHACHATRYAN G, et al. Structure, rheological, textural and thermal properties of potato starch-Inulin gels [J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 60(1): 131-136.
- [36] LIU Z P, CHEN H, ZHENG B, et al. Understanding the structure and rheological properties of potato starch induced by hot-extrusion 3D printing [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105812.
- [37] MARTÍNEZ-MONZÓ J, CÁRDENAS J, GARCÍA-SEGOVIA P. Effect of temperature on 3D printing of commercial potato puree [J]. Food Biophysics, 2019, 14(3): 225-234.
- [38] PANG Z H, DEETH H, SOPADE P, et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 484-493.
- [39] CHEN J W, MU T H, GOFFIN D, et al. Application of soy protein isolate and hydrocolloids based mixtures as promising food material in 3D food printing [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 261: 76-86.

- [40] 弓志青, 王文亮, 程安玮, 等. 不同粒度糯玉米粉物化性质研究[J]. 山东农业科学, 2013, 45(12): 84-86, 90.
GONG Z Q, WANG W L, CHENG A W, et al. Study on physicochemical properties of waxy corn flour with different particle size[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2013, 45(12): 84-86, 90.
- [41] FENG L, WU J N, SONG J F, et al. Effect of particle size distribution on the carotenoids release, physicochemical properties and 3D printing characteristics of carrot pulp[J]. LWT- Food Science and Technology, 2021, 139: 110576.
- [42] LEE J H, WON D J, KIM H W, et al. Effect of particle size on 3D printing performance of the food-ink system with cellular food materials[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 256: 1-8.
- [43] 胡飞, 陈玲, 李琳, 等. 微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): 61-63.
HU F, CHEN L, LI L, et al. Study on rheological properties of micronized potato starch [J]. Chinese Cereals and Oils Association, 2003, 18(2): 61-63.
- [44] 闫海丽, 成锴, 王振华, 等. 水中不同 Ca^{2+} 浓度对小米糊化特性的影响[J]. 山西农业科学, 2021, 49(8): 924-927.
YAN H L, CHENG K, WANG Z H, et al. Effect of Ca^{2+} concentration in water on pasting properties of millet[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2021, 49(8): 924-927.
- [45] 苏一帆, 钱志强, 刘忠. 无机盐对 κ -卡拉胶凝胶行为影响的机理[J]. 盐科学与化工, 2021, 50(8): 16-20, 33.
SU Y F, QIAN Z Q, LIU Z. Gelation mechanisms of κ -carrageenan in solutions under the influence of inorganic salts[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2021, 50(8): 16-20, 33.
- [46] FAN H Z, ZHANG M, LIU Z B, et al. Effect of microwave-salt synergetic pre-treatment on the 3D printing performance of SPI-strawberry ink system[J]. LWT- Food Science and Technology, 2020, 122: 109004.
- [47] 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.
- [48] SUN Q, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Combined LF-NMR and artificial intelligence for continuous real-time monitoring of carrot in microwave vacuum drying [J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(4): 551-562.
- [49] LI L L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. LF-NMR online detection of water dynamics in apple cubes during microwave vacuum drying [J]. Drying Technology, 2018, 36(16): 2006-2015.
- [50] PHUHONGSUNG P, ZHANG M, DEVAHASTIN S. Investigation on 3D printing ability of soybean protein isolate gels and correlations with their rheological and textural properties via LF-NMR spectroscopic characteristics[J]. LWT- Food Science and Technology, 2020, 122: 109019.
- [51] RITOTA M, GIANFERRI R, BUCCI R, et al. Proton NMR relaxation study of swelling and gelatinisation process in rice starch-water samples[J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 14-22.
- [52] 胡文轩, 陈洁, 吕莹果, 等. 胶凝化工艺对年糕水分分布状态和微观结构的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 103-114.
HU W X, CHEN J, LÜ Y G, et al. Effects of gelation process on water distribution and microstructure of rice cake[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 103-114.
- [53] 朱莹莹, 张丽, 汝骅, 等. 牛肉加热过程中水分迁移规律研究[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(2): 122-127.
ZHU Y Y, ZHANG L, RU H, et al. Study on water migration law in beef during heating[J]. Storage and Process, 2021, 21(2): 122-127.
- [54] ZHENG B, TANG Y K, XIE F W, et al. Effect of pre-printing gelatinization degree on the structure and digestibility of hot-extrusion 3D-printed starch [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107210.
- [55] 武开业. 扫描电子显微镜原理及特点[J]. 科技信息, 2010(29): 107.
WU K Y. Scanning electron microscope principles and characteristics[J]. Science & Technology Information, 2010(29): 107.
- [56] 余凌竹, 鲁建. 扫描电镜的基本原理及应用[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(5): 85-93.
YU L Z, LU J. The fundamental principles and applications of scanning electron microscopy[J]. Experiment Science and Technology, 2019, 17(5): 85-

- 93.
- [57] 朱慧雪, 靳灿灿, 温纪平. 挤压处理的小麦糊粉层粉添加量对小麦粉品质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(6): 39-47, 56.
ZHU H X, JIN C C, WEN J P. Effects of different additive amount of extruded wheat aleurone layer flour on wheat flour quality[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(6): 39-47, 56.
- [58] 李晓飞, 李培源, 李安琪, 等. 黄原胶添加对碱法诱导魔芋胶凝胶特性及凝胶机制的影响[J]. 中国农业科学, 2020, 53(14): 2941-2955.
LI X F, LI P Y, LI A Q, et al. Effects of xanthan addition on the gel properties and gel mechanism of alkaline-induced konjac glucomannan gels[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(14): 2941-2955.
- [59] 李钰金, 代雨菲, 蔡路昀, 等. CS@Fe₃O₄ 结合微波或远红外解冻对真鲷品质特性的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(12): 144-154.
LI Y J, DAI Y F, CAI L Y, et al. Effect of CS@Fe₃O₄ combined microwave or far infrared thawing on the quality characteristics of the red sea bream[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(12): 144-154.
- [60] 满泽洲, 涂宗财, 王辉, 等. 加工条件对鱼鳞明胶凝胶性能和微观结构的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(23): 67-71.
MAN Z Z, TU Z C, WANG H, et al. Effects of processing conditions on gel performance and microstructure of fish scale gelatin[J]. Food Science, 2013, 34(23): 67-71.
- [61] XU K, ZHANG M, BHANDARI B. Effect of novel ultrasonic-microwave combined pretreatment on the quality of 3D printed wheat starch-papaya system[J]. Food Biophysics, 2020, 15(2): 249-260.
- [62] ZHAO Z, WANG Q, YAN B, 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.
- [63] 李潮鹏. 小麦淀粉粒特性对面片流变学特性及面条品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2020.
- LI C P. Effects of wheat starch granules properties on sheeted dough rheology and noodle quality[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2020.
- [64] OTTE J, SCHUMACHER E, IPSEN R, et al. Protease-induced gelation of unheated and heated whey proteins: Effects of pH, temperature, and concentrations of protein, enzyme and salts[J]. International Dairy Journal, 1999, 9(11): 801-812.
- [65] 杨庆莹, 谢克英, 焦镭, 等. 食品感官分析综述[J]. 河南农业, 2015(12): 42-43.
YANG Q Y, XIE K Y, JIAO L, et al. Review of food sensory analysis[J]. Henan Agriculture, 2015 (12): 42-43.
- [66] 王明爽, 姜涵骞, 李林, 等. 基于果蔬原料的食品 3D 打印技术及其应用[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 345-351.
WANG M S, JIANG H Q, LI L, et al. Application of 3D printing technology in foods based on fruits and vegetables[J]. Food Science, 2021, 42(7): 345-351.
- [67] HE C, ZHANG M, GUO C F. 4D printing of mashed potato/purple sweet potato puree with spontaneous color change[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 59: 102250.
- [68] CHEN C, ZHANG M, GUO C, et al. 4D printing of lotus root powder gel: Color change induced by microwave[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 68: 102605.
- [69] WANG R Y, LI Z H, SHI J Y, et al. Color 3D printing of pulped Yam utilizing a natural pH sensitive pigment[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102062.
- [70] GHAZAL A F, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Investigation on spontaneous 4D changes in color and flavor of healthy 3D printed food materials over time in response to external or internal pH stimulus[J]. Food Research International, 2021, 142: 110215.
- [71] GUO C F, ZHANG M, DEVAHASTIN S. Color/aroma changes of 3D-Printed buckwheat dough with yellow flesh peach as triggered by microwave heating of gelatin-gum Arabic complex coacervates[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106358.

Research Progress in Improving Processing Methods of 3D/4D Printing Natural Food

Gu Zepeng, Li Meiwen, Yu Linman, Liu Yang, Zeng Zhen, Liu Yuntao*
(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan)

Abstract In recent years, 3D/4D printing technology has attracted more and more attention due to its advantages of personalized and precise customization. However, there are great challenges in how to improve the accuracy of 3D/4D printing of natural food. At present, most of the researches on such problems focus on improving the printing performance of food by adding additives and adjusting the processing methods, but there is still a lack of systematic summary and analysis on the processing methods. In order to clarify the principle of processing methods to improve 3D/4D printing of natural food, this paper mainly reviewed the effects of heating, grinding and salt treatment on the rheological properties, microstructure, moisture distribution, sensory properties and other printing properties of 3D/4D printing food ink, hoping to provide a theoretical basis for the development of 3D/4D printing.

Keywords 3D/4D printing; processing mode; printing performance