

铁皮石斛复合凝胶 CFD 数值模拟与个性化 3D 打印性能预测

冯思敏¹, 王晶¹, 谢晨曦¹, 陈碧莲², 余佳浩¹, 邵平^{1*}

(¹浙江工业大学 杭州 310000

²浙江省食品药品检验所 杭州 310000)

摘要 铁皮石斛粉富含多糖,具有特殊流变学特性,可用于开发 3D 打印食品材料。本文探讨铁皮石斛粉对淀粉基凝胶 3D 打印适应性的影响。通过流变学、质构学、扫描电子显微镜、X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)等检测手段,结合计算流体动力学(CFD)模拟,分析铁皮石斛粉对淀粉基凝胶 3D 打印材料结构及打印特性的影响。结果表明,添加石斛粉对淀粉基凝胶的微观结构、流变及质构特性有显著的影响。随着石斛添加量由 0 g(SG)增到 1.00 g(SG-1.00D),淀粉基凝胶的硬度由(59.81±1.39) g 增到(105.67±2.05) g,黏附性由(43.40±2.07) g·s 增到(78.59±0.23) g·s。石斛添加量为 0.15 g 可以优化凝胶体系的网络结构。添加石斛可引起 FT-IR 特征峰的迁移,增强 17°附近 XRD 衍射特征标记峰的强度,说明生成了更强的氢键,然而未生成新的物质。SG-0.15D 凝胶体系的打印速度可达 6.13×10^{-2} 1/s,打印效果最优。研究结果为石斛在 3D 打印食品材料中的应用提供了参考,为实际生产石斛 3D 打印材料提供了技术支持。

关键词 淀粉基凝胶; 3D 打印; 铁皮石斛; 计算流体动力学

文章编号 1009-7848(2024)06-0165-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.06.015

3D 打印即快速成型技术的一种,又称增材制造,它是一种以数字模型文件为基础,运用可黏合材料,通过逐层打印的方式来构造目标物体的技术。目前 3D 挤出打印技术在食品方面的应用主要在打印变量的研究,食品配方的打印性以及打印食品的后处理 3 个方面^[1],主要涉及马铃薯、木薯、玉米、小麦等淀粉的研究。想要实现精准打印,需要对原材料的物理性能进行深入研究^[1]。其中原材料的流变性质、质构特性以及微观结构等指标,常被用来评估 3D 打印适应性。例如,Ross 等^[2]为研究影响 3D 打印加工奶酪适应性的相关参数,通过分析内在因素(pH 值和酪蛋白含量)和可测量的属性(质地、印花精度、流变性和微观结构),发现精制干酪的配方和打印参数对与“可打印性”相关的特性有很大影响。Yu 等^[3]通过研究 κ -卡拉胶对复合鱼糜凝胶的流变性能、凝胶强度、质构和水分特性以及微观结构的影响,发现亲水胶体的加入

可以提高复合鱼糜材料 3D 打印的质量。通过关联淀粉基凝胶的“质构及结构特性”与“3D 打印适应性”,对食品类 3D 打印材料的研发具有指导意义。

铁皮石斛 (*Dendrobium officinale*) (以下简称石斛)在我国有悠久的食用历史,富含多糖、黄酮等多种已被证实的功能性成分。当前市场上多以干制石斛、石斛纯粉等形式进行销售。目前对石斛的研究主要集中于石斛的栽培基质^[4-5]、提取工艺^[6]、活性成分及其功能^[7]等领域。铁皮石斛富含多糖($\geq 25%$,干质量),不仅有显著的生物活性,还具有优良的流变学特性,可以作为稳定剂、增稠剂以及黏合剂应用于食品工业中^[8-9]。其中,石斛多糖属于相对分子质量较高的 β -D-葡甘聚糖,含有大量羟基、羰基等亲水基团,并可通过氢键、分子偶极等作用力与水分子结合成为非牛顿流体,在凝胶类食品中能构建稳定的网络结构,提高凝胶的持水性。可作为稳定剂和营养强化剂应用于 3D 食品打印中,能够强化淀粉基凝胶的流变和力学性质。

本试验中将在玉米淀粉基凝胶中加入不同含量的石斛粉,评估石斛对淀粉基凝胶的 3D 打印适应性的影响。首先对不同凝胶的流变学性质、质构特性、傅里叶红外图谱、X-衍射图谱、微观结构进

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 国家食品营养与安全重点研发计划专项(2023YFF1104100);浙江省重点研究发展计划项目(2021C02019,2020C02046);浙江省自然科学基金项目(LGD22C200001)

第一作者: 冯思敏,男,博士,副教授

通信作者: 邵平 E-mail: pingshao325@zjut.edu.cn

行分析与评估。其次,对不同凝胶的动态流变数据进行 Bird-carreau 拟合,建立物理模型并进行计算流体动力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)模拟,分析凝胶材料在物料筒中黏度、局部剪切速率、压力以及速度分布。最后将 CFD 模拟得到的数据与流变学、质构特性以及微观结构等建立联系。将石斛淀粉基凝胶进行 3D 打印,验证其打印性能。研究结果旨在为石斛在 3D 食品打印领域的应用提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试剂

玉米淀粉,上海麦克林生化科技有限公司;石斛粉,乐清市百年润石斛有限公司;黄原胶,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;槐豆胶,上海麦克林生化科技有限公司;全部用水为去离子水。

1.2 设备与仪器

数显恒温水浴锅(HH-6),江苏国华电器有限公司;高速均质机(Ultra-Turrax T 18 digital),德

国 IKA 公司;冷冻干燥机(BTP-3XL),美国 Virtis 公司;扫描电子显微镜(HITACHI Regulus 8100),日本日立公司;傅里叶红外光谱(Nicolet iS5),美国赛默飞世尔科技公司;流变仪(MCR52),奥地利安东帕有限公司;质构仪(TPA),英国 Stable Micro Systems 公司;X-射线衍射仪(Empyrean),荷兰 PNAlytical 公司;3D 打印机(FOODBOT-D1),中国杭州时印科技有限公司。

1.3 石斛玉米淀粉复合凝胶的制备

在前期玉米淀粉、黄原胶、刺槐豆胶比例研究的基础上,按照表 1 称量玉米淀粉、石斛粉、黄原胶、刺槐豆胶于烧杯中,搅拌均匀后加入蒸馏水,用玻璃棒搅拌直至烧杯中无结块,得到均一的样品。将样品置于 80 °C 水浴锅中 30 min,待样品冷却至室温^[10],使用高速均质机在 10 000 r/min 条件下对样品进行均质,去除凝胶过程中引入的气泡。将样品置于培养皿中,4 °C 保存,于 48 h 内完成评估。

表 1 石斛淀粉基凝胶配方表

Table 1 *Dendrobium officinale* starch-based gel formula table

组别/配方	玉米淀粉/g	黄原胶/g	刺槐豆胶/g	D/g	蒸馏水/mL
SG	10	2.5	2.5	—	80
SG-0.15D	10	2.5	2.5	0.15	80
SG-0.20D	10	2.5	2.5	0.20	80
SG-0.50D	10	2.5	2.5	0.50	80
SG-1.00D	10	2.5	2.5	1.00	80

注:SG 为淀粉基凝胶,D 为石斛粉;SG-0.15D 为石斛添加量 0.15 g,SG-0.20D 为石斛添加量 0.20 g,SG-0.50D 为石斛添加量 0.50 g,SG-1.00D 为石斛添加量 1.00 g。

1.4 流变特性分析

本试验采用型号为 MCR52 的流变仪进行流变特性分析。对样品进行动静态流变学测量,动态流变学测量条件:选择小幅振荡剪切模式,设置测量间隙为 1 mm,温度为 25 °C,频率扫描 1~100 rad/s,应变为 1%(在线性黏弹性范围内),记录储能模量、损耗模量、损耗因子关于角速度的变化曲线。静态流变学测量条件:剪切速率在 0.1~100 s⁻¹ 范围内测量黏度值^[11]。

1.5 质构分析

将制备的淀粉基凝胶放置在模具(圆柱体,内径=25 mm,高度=20 mm)中,使用装有 P/0.5 探头

的质构仪测量圆柱体模型打印品的质构特性。采用 TPA 模式,测试前、测试和测试后的速度为 1 mm/s^[12],目标模式为位移,触发力为 5 g,可获得凝胶的硬度、弹性、黏附性和内聚力。测试总数是重复进行,一式三份。

1.6 X-射线衍射分析

本试验采用荷兰 PNAlytical 公司生产的型号为 Empyrean 的 X-射线衍射仪对样品进行测定,以 Cu 为靶,工作电压为 45 kV,工作电流为 40 mA,在 2θ=4~40°范围内以 2°/min 速度扫描样品^[13]。

1.7 傅里叶红外光谱分析

采用 FT-IR 分光光度计对样品的红外图谱进

行测量。测定样品在波长 $4\ 000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,测试温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。将经过冻干的样品粉末与 KBr 粉末以 1:100(质量比)比例混合研磨,得到细粉,然后将其压成切片。测量后进行统计分析。

1.8 扫描电子显微镜

本试验采用日本日立公司生产的型号为 HITACHI Regulus 8100 的扫描电子显微镜对样品的横断面结构进行观察。速冻样品然后冷冻干燥两天后溅射涂金。记录样品在场发射扫描电子显微镜下 $5\ \text{kV}$, $200\ \text{X}$ 倍率的图像^[4]。

1.9 3D 打印

采用型号为 FOODBOT-D1 的双喷头食品 3D 打印机,使用单喷头模式。设定立体桃心为打印模型,切片文件格式为 .stl。层高 $0.84\ \text{mm}$,喷嘴移动速率为 $13\ \text{mm/s}$,打印温度 $25\ ^\circ\text{C}$,喷嘴直径 $0.84\ \text{mm}$,注射器容量 $60\ \text{mL}$ 。打印重复 3 次。

1.10 CFD 模拟

利用 Workbench 2021 R1 软件中 Polyflow 模块对 3D 打印过程中物料筒内部的剪切速率、压力、黏度和打印速率的分布情况进行了 CFD 模拟。模拟的进行方式在 Guo 等^[5]的基础上稍作修改,现做出以下假设:

1) 假设物料筒中被石斛淀粉基凝胶完全填充没有气泡。

2) 假定石斛淀粉基凝胶为不可压缩的单相流体,流道内凝胶稳定、恒温、分层流动。

3) 由于物料高黏度的特性,于是忽视凝胶自身重力对物料打印过程的影响。

4) 假设在 3D 打印过程中,物料与壁材之间

无滑移。

5) 假设凝胶样品通过入口进入物料筒的体积流速为 $1.385\times 10^{-8}\ \text{m}^3/\text{s}$ (与实际值一致)。

6) 假设凝胶初始凝胶速度为 $0\ \text{mm}^2/\text{s}$ 。

7) 在配备 $1.60\ \text{GHz}$ 的 Intel® Core™ i5-5250U 的 CPU 上进行模拟。

Bird-Carreau 模型是描述非牛顿流体黏度随剪切速率变化的常用模型,其方程为:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (1)$$

式中: η 为黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; η_{∞} 为无限剪切速率下的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; η_0 为在零剪切速率下黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; λ 为松弛时间, s ; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为流变指数。模型拟合使用 Origin 2022 进行。

对于经历等温挤压流的不可压缩流体,采用以下连续性和动量方程来计算:

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \sigma \rho \quad (3)$$

式中: v 为速度, m/s ; p 为压力, Pa ; ρ 为打印材料的密度, kg/m^3 ; σ 为应力张量, Pa 。由以下方程表示:

$$2\eta D = \sigma \quad (4)$$

式中: η 为打印材料的黏度。对于本文中测试的非牛顿流体凝胶, η 用 Bird-Carreau 模型(公式 1)来描述,而 D 为变形张量率:

$$\frac{\nabla v + (\nabla v)^T}{2} = D \quad (5)$$

式中: ∇v 为速度梯度; $(\nabla v)^T$ 为速度梯度的转置。

表 2 Bird-Carreau 模型的系数值

Table 2 Coefficient values of Bird-Carreau model

系数/组别	SG	SG-0.15D	SG-0.20D	SG-0.50D	SG-1.00D
$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1 040.21	1 004.13	1 073.06	1 432.80	1 554.33
$\eta_{\infty}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	0	0	0	1.13×10^{-38}	0
$\lambda(\text{t})$	4.01	4.08	4.08	3.78	3.96
n	0.46	0.09	0.08	0.03	0.06
R^2	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00
$\rho/(\text{kg/m}^3)$	613.64	550.24	562.73	537.59	434.43

注:流变试验数据根据公式 1 拟合获得的系数值。

1.11 统计分析

所有数据统计均使用 SPSS 21 进行;采用 O-

origin 2022 软件绘制数据图;使用 Workbench 2021 R1 完成数学模型的建立。

2 结果与讨论

2.1 石斛粉对淀粉基 3D 打印材料流变特性的影响

图 1a 为不同含量石斛粉的淀粉基凝胶的黏度曲线。在低剪切速率下,凝胶均具有较高的黏度;在高剪切速率下,凝胶具有低的黏度。随着剪切速率的增大,凝胶样品的黏度均迅速下降。这说明凝胶样品具有剪切变稀的特性,均为假塑性流体^[16]。这种假塑性,能够满足 3D 打印的基本要求,即易于从喷嘴中挤出并能固化成型,有利于 3D 打印产品的稳定性^[17]。从图 1b、1c 和 1d 中可以看出,各凝胶样品的储存模量(G')远大于损耗模量

(G''),损耗系数($\tan\delta$)均小于 1。 G' 反映了可凝胶体系的弹性, G' 越高,弹性越大。 G'' 反映体系的黏度, G'' 越高,黏度越高^[18]。随着石斛粉末含量的增加,凝胶的 G' 与 G'' 随之增加,说明凝胶体系的弹性和黏性均增加。这说明随着石斛增加,体系内的凝胶网络结构增强,表现了石斛良好的凝胶性能。 $\tan\delta < 1$ 说明凝胶体系主要表现为固体弹性特征^[19],有研究表明这种类固体性质有利于 3D 打印^[20]。因此,可以通过添加石斛放入添加量来控制石斛淀粉基凝胶的黏弹性,从而提高淀粉基凝胶的 3D 打印适应性性能。

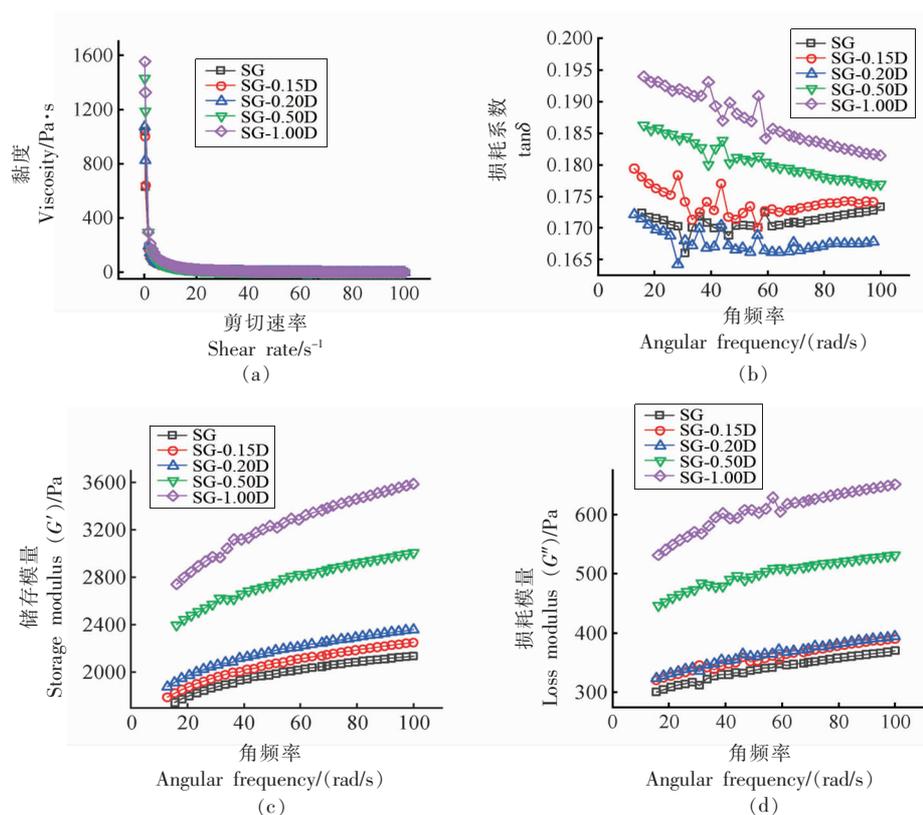


图 1 石斛淀粉基凝胶的黏度(a)、损耗因子(b)、储能模量(c)和损耗模量(d)

Fig.1 Viscosity (a), loss factor $\tan\delta$ (b), storage modulus (c) and loss modulus (d) of *Dendrobium officinale* starch-based gel

2.2 石斛粉对淀粉基 3D 打印材料质构特性的影响

不同石斛淀粉基凝胶的硬度如图 2a 所示。SG 和 SG-0.15D 淀粉基凝胶的硬度较低,分别为 (59.81 ± 1.39) g 和 (65.38 ± 1.40) g。从 SG-0.20D,

SG-0.50D 到 SG-1.00D 凝胶的硬度逐渐增加,分别为 (68.37 ± 2.05) , (88.35 ± 2.43) , (105.67 ± 2.05) g。这是由于石斛中含有的多糖类物质,通过静电、氢键及疏水键等相互作用力与淀粉分子互作,增强了整个体系的网络结构的硬度^[21]。在 3D 打印过

程中,硬度过大会导致从喷嘴挤出的丝状凝胶容易断裂,使得样品最终的成型性差,并且会偏离理想形状^[22-24]。

在图 2b 中,随着石斛含量的增加,SG、SG-0.15D、SG-0.20D 体系的弹性没有显著变化,当石斛添加量达到 0.5 g 时,其弹性显著升高。因此,当石斛粉末的添加到一定量时,会对淀粉基凝胶的弹性产生显著影响。

在图 2c 中,随着石斛含量的增加,凝胶体系的黏附性逐渐增加。SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D 凝胶体系的黏附性分别为 (43.396 ± 2.076) , (48.337 ± 1.343) , (48.54 ± 0.629) , (65.629 ± 0.891) , (78.589 ± 0.234) g·s。黏附性是指

样品和其它物体在附着时剥离其表面所需的力,主要体现在凝胶与管材之间的附着^[25]。当黏附性过大时,原料难以从样品管中挤出,因此会影响 3D 打印的速度与精度。

在图 2d 中,随着石斛粉的增加,淀粉基凝胶的内聚性没有显著性变化。内聚力用来描述形成样品所需的内部结合力的大小,它反映了样品内分子或结构元素之间的结合强度,也反映了样品抵抗损伤和保持自身完整性的能力^[26]。石斛的添加不会影响到淀粉基凝胶的内聚性。综上所述,可以通过添加适量的石斛粉来改善淀粉基凝胶的质构特性,从而来改善其 3D 打印效果。

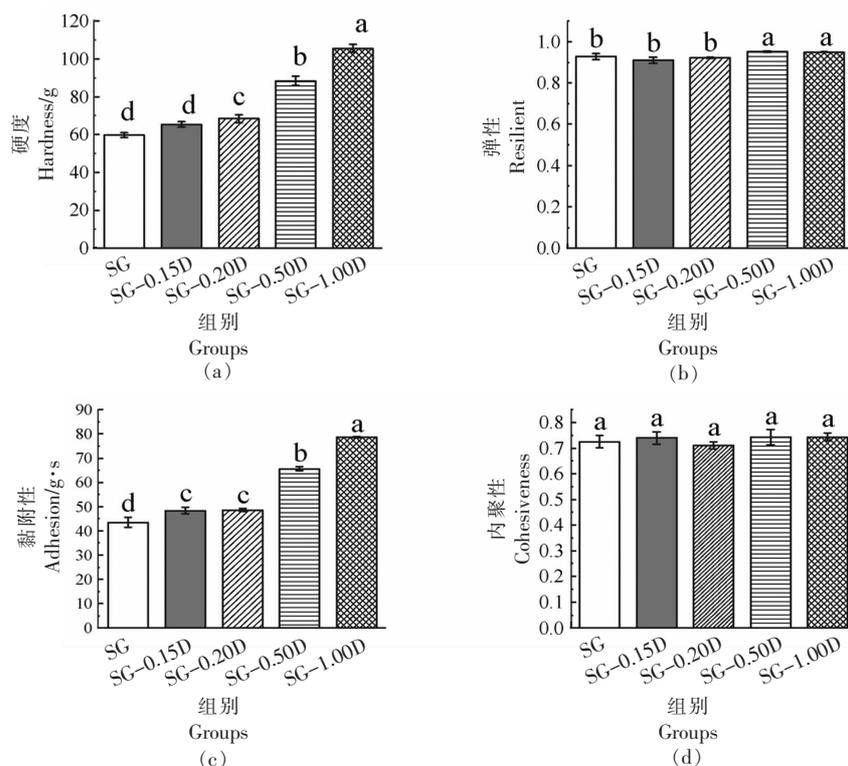


图 2 石斛淀粉基凝胶的硬度(a)、弹性(b)、黏附性(c)、内聚性(d)的柱状图
Fig.2 Histogram of hardness (a), elasticity (b), adhesion (c), and cohesion (d) of *Dendrobium officinale* starch-based gel

2.3 石斛粉对淀粉基 3D 打印材料分子结构的影响

图 3 为石斛粉,淀粉基凝胶和石斛淀粉基凝胶在 $4000 \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的傅里叶红外光谱图。其中 3415 cm^{-1} 处为氢键缔合的-OH 伸缩振

动,添加石斛粉后相关吸收峰蓝移至 $3385 \sim 3386 \text{ cm}^{-1}$,并且 SG-0.15D 的凝胶体系的吸收峰强度变大,这意味着各组分之间经过混合和凝胶化后产生强氢键^[27]。 2924 cm^{-1} 附近的峰为 C-H 的不对称伸缩振动,随着石斛粉的添加,复合凝胶体系在该

处的吸收峰发生红移。 1734 cm^{-1} 附近为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,石斛粉在此处吸收峰说明含有酯类成分^[28]。石斛粉在 1630 cm^{-1} 与 1035 cm^{-1} 附近的吸收峰分别归因于黄酮类化合物中无水葡萄糖环的芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{O}-\text{C}$ 的拉伸振动^[29-30],在复合凝胶体系中,石斛粉于 1734 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 的吸收峰发生叠加并迁移至 $1637\sim 1646\text{ cm}^{-1}$ 附近, 1034 cm^{-1} 附近的吸收峰迁移至 $1021\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 波段。 1414 cm^{-1} 附近的吸收峰为黄原胶的葡萄糖醛酸中 $-\text{COO}-$ 基团的对称伸缩显示出的吸收峰,在复合凝胶体系中,石斛粉于 1420 cm^{-1} 的吸收峰与 1414 cm^{-1} 处吸收峰叠加并迁移至 $1370\sim 1417\text{ cm}^{-1}$ 波段。石斛粉在 1246 cm^{-1} 附近的吸收峰是酰基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[31],形成凝胶后此处的吸收峰向短波长移动至 1157 cm^{-1} 。 $927\sim 931\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为石斛多糖的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰^[32]。 900 cm^{-1} 以下波段主要为烯的碳氢弯曲振动,苯环弯曲振动和面外弯曲振动等^[28]。

综上所述,淀粉、黄原胶、刺槐豆胶和石斛粉混合形成凝胶后,石斛粉的吸收峰均发生迁移,说明它们之间进行了充分混合。并且没有产生新的吸收峰,说明淀粉与石斛粉之间只通过分子间作用力(氢键)相互作用^[33],没有新物质的生成,不会产生安全性问题。

2.4 石斛粉对淀粉基3D打印材料晶体结构的影响

图4为凝胶样品的XRD谱图,衍射图谱中结晶与非结晶结构分别与尖峰衍射峰和弥散衍射峰相对应^[34]。各凝胶体系衍射图谱虽然在外形上有细微区别,但差异不是很明显,均有多个尖峰衍射峰,峰值为 15° , 17° , 20° 和 22° 附近。在XRD谱图中,SG为一个弥散性的多峰重叠的XRD指纹图谱,随着石斛粉末的添加,SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D的XRD图谱位于 17° 附近的衍射特征标记峰越明显。说明凝胶体系中的甘露吡喃糖含量增加,且其与淀粉的聚合度也在增加^[35],这可能是由于是石斛多糖与淀粉的相互作用,使凝胶体系中糖苷键的键距、键角发生变化导致的^[33]。从图中可以看出,随着石斛粉末添加量的增加,各凝胶体系的XRD谱图的特征峰没有明显迁移,说明淀粉与石斛之间的交互主要发生在无

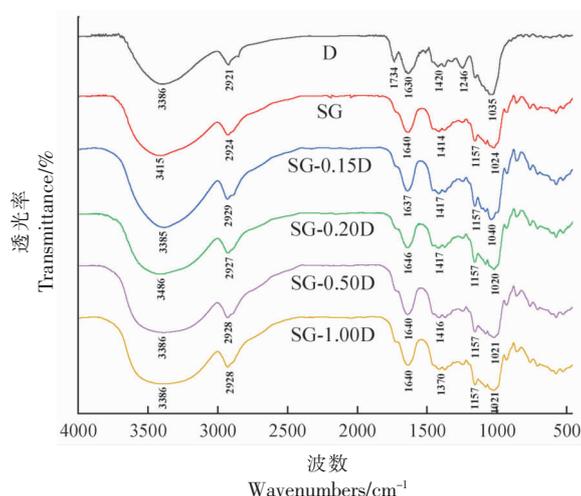


图3 石斛淀粉基凝胶的傅里叶红外图谱

Fig.3 Fourier transform infrared spectrum of *Dendrobium officinale* starch-based gel

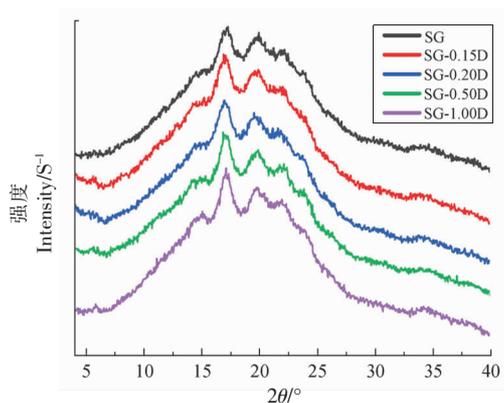


图4 石斛淀粉基凝胶的X射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction pattern of *Dendrobium officinale* starch-based gel

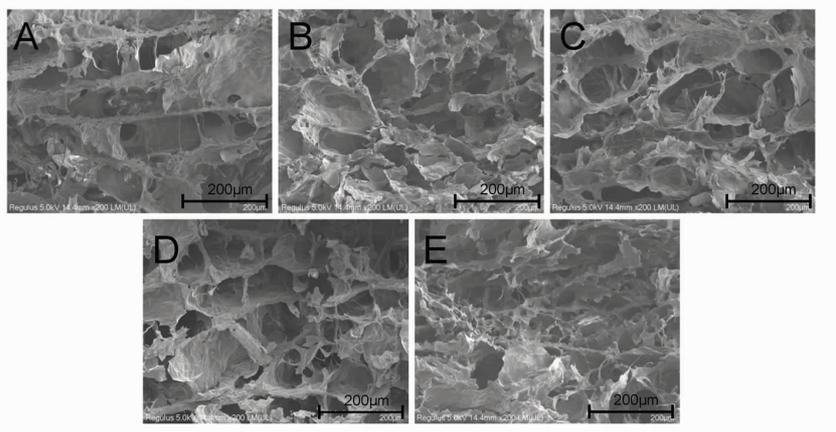
定形区,生成的凝胶体系的晶型并没有发生变化。

2.5 石斛粉对淀粉基3D打印材料微观形态的影响

图5为SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D各个凝胶样品冻干后的横断面扫描电镜图。随着石斛粉末的添加,各凝胶系统的网络结构变得越来越复杂。如图5a所示,SG凝胶体系虽然有明显的层状网络结构,但是层与层之间的空隙很大,网络结构尺寸大无法有效承载凝胶3D打印成品带来的压缩负荷^[36]。图5b,5c和5d具有相似大小的网络结构,但是相比于SG、SG-0.15D、SG-0.20D和SG-0.50D的凝胶体系的网络结构较

小,有研究表明,小的网络结构可以承载更大的负荷并具有最高的 G' ^[37],这种现象可以与图 1c 和图 2a 联系起来。随着石斛的添加,凝胶体系的网络结构变得越来越致密,这可能是由于石斛中的物

质与淀粉相互作用形成更致密的网络结构,这会导致硬度增加。考虑到凝胶体系的自支撑性以及硬度,所以在 3D 打印中可以通过调节石斛的添加量来调节凝胶的性质,使其适合 3D 打印。



注:A、B、C、D、E 分别为 SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D。

图 5 石斛淀粉基凝胶的 SEM 图

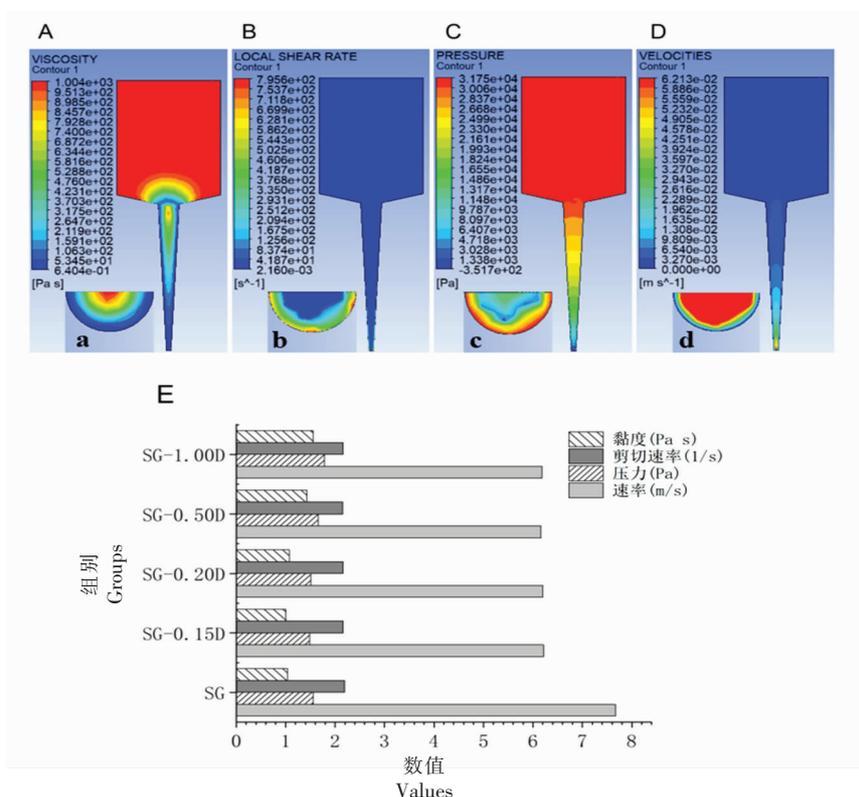
Fig.5 SEM image of *Dendrobium officinale* starch-based gel

2.6 淀粉基凝胶的 CFD 模拟

如图 6 所示,将表 2 得到的数据在 Workbench 2021 R1 的 ploy flow 模块进行 CFD 模拟,得到石斛淀粉基凝胶在物料桶中的黏度、局部剪切速率、压力和速度的分布图。如图 6A 所示,SG-0.15D 石斛淀粉基凝胶的黏度分布图,其黏度从物料桶入口到喷嘴尖端的分布并不均匀,这是由物料筒的形状决定的,在图 6B 中,从物料筒壁到中心黏度从 $6.404 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 增加到 $1.004 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。如图 6B 所示,凝胶体系的局部剪切速率分布主要体现在物料筒壁到中心位置的变化,具体数值从 $7.956 \times 10^2 \text{ 1/s}$ 减小到 $2.16 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$ 。黏度的分布与局部剪切速率的分布符合图 1a 中的规律,剪切速率数值大的地方对应着低黏度。图 6C 显示了 SG-0.15D 石斛淀粉基凝胶的压力分布图,从物料筒入口到喷嘴尖端,其压力值从 $3.175 \times 10^4 \text{ Pa}$ 减小到 $-3.517 \times 10^2 \text{ Pa}$;如图 6C 所示,压力分布从物料筒壁到中心的变化规律是先减小到 $-3.517 \times 10^2 \text{ Pa}$,再增加到 $1.486 \times 10^4 \text{ Pa}$;压力的这种分布符合 1.10 节中的假设(流道内凝胶稳定、恒温、分层流动)。图 6d 显示了 SG-0.15D 凝胶的打印速度分布图,其中从物料筒入口到喷嘴尖端,凝胶的打印速度逐渐增加,在喷嘴尖端处达到最大值为 $6.13 \times$

10^{-2} 1/s ,在图 6D 中,打印速度从物料筒壁到中心逐渐减小。SG、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D 模拟的黏度、局部剪切速率、压力和速度分布图见附录补充图 1。

图 6E 分别为 SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D 在喷嘴尖端处的黏度、局部剪切速率、压力和速度数值条形图。从图中可以看到随着石斛粉的增加,凝胶体系的黏度从 $1.004 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 增加到 $1.554 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,这是由于石斛中的多糖与淀粉基凝胶作用后增强了凝胶体系的黏度。相比于 SG 凝胶体系,SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D 的局部剪切速率减小,但是随着石斛含量的增加,局部剪切速率数值的变化没有明显规律。石斛淀粉基凝胶的压力随着石斛的添加量的增加逐渐增加,从 $1.486 \times 10^4 \text{ Pa}$ 增加到 $1.783 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。在喷嘴尖端的截面中局部压力达到了负值,这种现象或许在打印停止的瞬间,会出现挤出的部分凝胶会回流到喷嘴尖端的倾向,以及挤出时凝胶会出现喷射膨胀,这会导致打印成品严重偏离理想形状^[38]。随着石斛的添加,喷嘴尖端的打印速度逐渐减小,这是因为高硬度会减慢打印速度、延长打印时间。综合黏度、局部剪切速率、压力和速度的结果,选择 SG-0.15D 凝胶系统进行



注:a,b,c,d分别为喷嘴尖端处的局部剪切速率、黏度、压力和速度分布横截面图;E图中黏度、局部剪切速率、压力、速度数值需分别乘以 10^3 、 10^{-3} 、 10^4 、 10^{-2} ,其中SG凝胶体系的压力需要乘以 10^2 。

图6 模拟SG的局部剪切速率(A)、黏度(B)、压力(C)和速度(D)分布及凝胶样品的喷嘴尖端模拟结果(E)

Fig.6 Simulates the local shear rate (A), viscosity (B), pressure (C), and velocity (D) distributions of the SG, simulation result of the nozzle tip of the gel sample (E)

3D打印会提高打印效率。

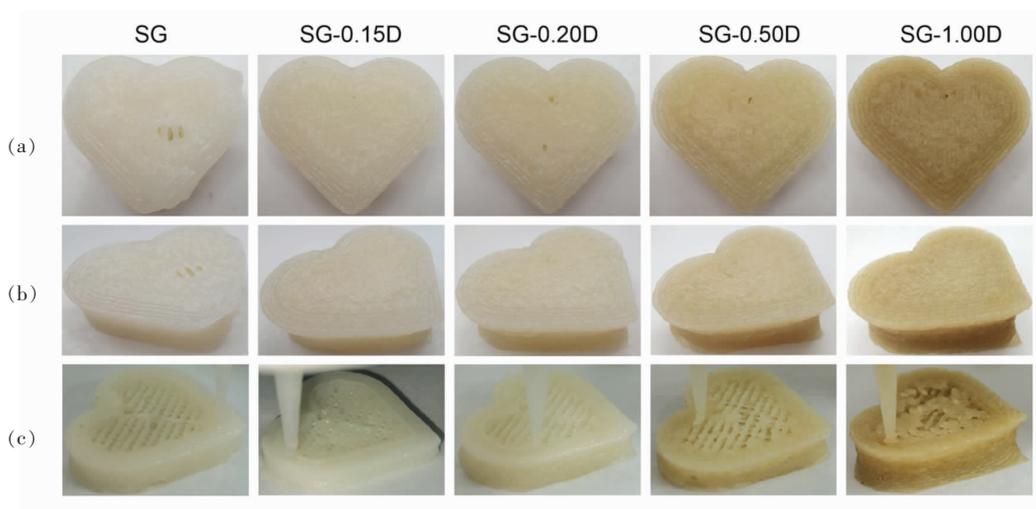
2.7 淀粉凝胶的3D打印

SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D和SG-1.00D的3D打印成品如图7所示,所有的凝胶体系都可以顺利挤出成型。如图7a所示,所有凝胶体系打印的产品都表现出完整的心形,而且层与层之间的融合情况良好,但是除了SG-0.15D凝胶体系,其它凝胶的俯视图上面有明显的打印缺陷,其中SG凝胶体系的缺陷最明显,其次是SG-0.20D、SG-0.05D和SG-1.00D凝胶体系。如图7b所示,所有凝胶体系均没有出现塌陷的现象,而在图7c中,展现了各组别凝胶体系内部的打印情况,其中SG-0.15D在打印过程中有流畅的打印过程,而其它凝胶体系的打印过程却没有那么流畅,其中SG因为凝胶体系硬度不够而表现出轻微的断断续续的现象。随着石斛粉末从0.20g增加到

1.00g,其对应的凝胶体系在打印过程中表现出的断断续续的现象逐渐明显,这是因为随着石斛粉含量的增加,对应对的凝胶体系的硬度逐渐增加,使得凝胶的挤出过程中变得越来越困难。综合考虑SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D和SG-1.00D凝胶体系的打印俯视图,侧视图和打印过程中的情况,发现添加石斛粉能改善淀粉凝胶的打印性能,其中SG-0.15D石斛淀粉凝胶打印过程最流畅,并且打印出来的样品形状更接近于理想形状。

3 结论

本研究将流变学、质构特性、微观结构、傅里叶红外图谱以及结晶结构相联系,探讨了石斛的添加对淀粉基3D打印适应性的影响。并通过poyflow分别模拟了SG、SG-0.15D、SG-0.20D、



注:a,b 和 c 分别是成品俯视图、侧视图与打印过程中的图片。

图 7 SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D 和 SG-1.00D 的 3D 打印成品示意图

Fig.7 Schematic diagram of 3D printed finished products of SG, SG-0.15D, SG-0.20D, SG-0.50D and SG-1.00D

SG-0.50D、SG-1.00D 的黏度、局部剪切速率、压力和速度的分布，验证了流变学、质构等部分的结论。所有石斛淀粉基凝胶均表现出剪切变稀的特性和类固体行为。石斛粉末的添加将淀粉基凝胶的硬度从 $(59.81 \pm 1.39)g$ 提高到 $(105.67 \pm 2.05)g$ ，这归因于石斛中的多糖与淀粉发生相互作用。石斛粉末的添加对淀粉基凝胶的弹性以及内聚性没有显著影响，但是将凝胶体系的黏附性从 $(43.396 \pm 2.076)g \cdot s$ 提高到 $(78.589 \pm 0.234)g \cdot s$ 。通过傅里叶红外图谱发现，石斛与淀粉基凝胶没有生成新的物质。石斛的添加会使得 XRD 图谱中衍射峰变强，这可能是因为淀粉中的氢键与石斛中的多糖、黄酮类、生物碱等物质发生了相互作用，生成了较强的分子间和分子内的氢键导致的。通过 SEM 发现，密集的网络结构更适合石斛淀粉基凝胶的 3D 打印。石斛的添加会影响凝胶的黏度、压力和打印速度在物料筒喷嘴尖端中心的分布。最后将 SG、SG-0.15D、SG-0.20D、SG-0.50D、SG-1.00D 的凝胶体系进行 3D 打印，结果表明石斛会改善淀粉基凝胶的打印性能，其中 SG-0.15D 的凝胶体系的打印效果最好。

参 考 文 献

- [1] LIU Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. 3D printing: Printing precision and application in food sector[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 69: 83-94.
- [2] ROSS M M, CROWLRY S V, CROTTY S, et al. Parameters affecting the printability of 3D-printed processed cheese[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 72: 102730.
- [3] YU W Y, WANG Z M, PAN Y X, et al. Effect of κ -carrageenan on quality improvement of 3D printed Hypophthalmichthys molitrix-sea cucumber compound surimi product[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2022, 154: 112279.
- [4] 胡峰, 梅瑜, 邱道寿, 等. 铁皮石斛育种研究进展[J]. 广东农业科学, 2015, 42(15): 12-17.
- HU F, MEI Y, QIU D S, et al. Research progress of *Dendrobium officinale* breeding[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2015, 42(15): 12-17.
- [5] 聂少平, 蔡海兰. 铁皮石斛活性成分及其功能研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(23): 356-361.
- NIE S P, CAI H L. Research progress on active components and their functions of *Dendrobium officinale*[J]. Food Science, 2012, 33(23): 356-361.
- [6] 喻明军, 向敏, 夏勇, 等. 铁皮石斛多糖的提取工艺及对生物活性影响研究进展[J]. 农产品加工, 2021(5): 79-88.
- YU M J, XIANG M, XIA Y, et al. Research progress on extraction technology of *Dendrobium officinale* polysaccharide and its effect on biological activity[J]. Farm Products Processing, 2021(5): 79-88.

- [7] 严静, 蔡易熹, 陈燕兰, 等. 铁皮石斛茎, 叶, 花的活性成分及综合利用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(17): 299–306.
YAN J, CAI Y X, CHEN Y L, et al. Research progress on active components and comprehensive utilization of stems, leaves and flowers of *Dendrobium officinale*[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(17): 299–306.
- [8] WANG W J, SHEN M Y, JIANG L, et al. Rheological behavior, microstructure characterization and formation mechanism of Mesona blumes polysaccharide gels induced by calcium ions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 136–143.
- [9] WU Y, GUO R, CAO N, et al. A systematical rheological study of polysaccharide from *Sophora alopecuroides* L. seeds [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 63–71.
- [10] 寇德正, 杨文杰, 张兴丽, 等. 3D 打印技术在食品中的应用[J]. 齐鲁工业大学学报, 2020, 34(3): 11–16.
KOU D Z, YANG W J, ZHANG X L, et al. The application of 3D printing technology in food [J]. Journal of Qilu University of Technology, 2020, 34(3): 11–16.
- [11] OYINLOYE T M, YOON W B. Application of computational fluid dynamics (CFD) in the deposition process and printability assessment of 3D printing using rice paste[J]. Processes, 2021, 10(1): 68–89.
- [12] TENG X, ZHANG M, MUJUMDARR A S. Strategies for controlling over-puffing of 3D-printed potato gel during microwave processing[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2022, 153: 112508.
- [13] SHI Y, ZHANG M, BHANDANDARI B. Effect of addition of beeswax based oleogel on 3D printing of potato starch-protein system [J]. Food Structure, 2021, 27: 100176.
- [14] ALVAREZ M D, FERNÁNDEZ C, SOLAS M T, et al. Viscoelasticity and microstructure of inulin-enriched mashed potatoes: Influence of freezing and cryoprotectants [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 102(1): 66–76.
- [15] GUO C, ZHANG M, DEVAHASTIN S. 3D extrusion-based printability evaluation of selected cereal grains by computational fluid dynamic simulation[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 286: 110113.
- [16] MONTANTE G, MOŠTĚK M, JAHODA M, et al. CFD simulations and experimental validation of homogenisation curves and mixing time in stirred Newtonian and pseudoplastic liquids[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(8/9): 2427–2437.
- [17] ZHENG L Y, LIU J B, LIU R, et al. 3D printing performance of gels from wheat starch, flour and whole meal[J]. Food Chemistry, 2021, 356: 129546.
- [18] YANG F L, GUO C F, ZHANG M, et al. Improving 3D printing process of lemon juice gel based on fluid flow numerical simulation[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2019, 102: 89–99.
- [19] XU J L, ZHANG J C, LIU Y, et al. Rheological properties of a polysaccharide from floral mushrooms cultivated in Huangshan Mountain [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 139: 43–49.
- [20] ALONSO R, AGUIRRE A, MARZO F. Effects of extrusion and traditional processing methods on antinutrients and *in vitro* digestibility of protein and starch in faba and kidney beans[J]. Food Chemistry, 2000, 68(2): 159–165.
- [21] 张曼, 王岸娜, 吴立根, 等. 蛋白质, 多糖和多酚间相互作用及研究方法[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(4): 42–46.
ZHANG M, WANG A N, WU L G, et al. Interactions among proteins, polysaccharides and polyphenols and research methods[J]. Cereals & Oils, 2015, 28(4): 42–46.
- [22] PAN H, PEI F, MA G, et al. 3D printing properties of *Flammulina velutipes* polysaccharide-soy protein complex hydrogels[J]. Journal of Food Engineering, 2022, 334: 111170.
- [23] CHEN Y, ZHANG M, PHUHONGSUNG P. 3D printing of protein-based composite fruit and vegetable gel system[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2021, 141: 110978.
- [24] LE TOHIC C, O'SULLIVAN J J, DRAPALA K P, et al. Effect of 3D printing on the structure and textural properties of processed cheese[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 220: 56–64.
- [25] LAU M H, TANG J, PAULSON A T. Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels [J]. Food Research International, 2000, 33(8): 665–671.
- [26] PEREIRA T, BARROSO S, GIL M M. Food texture design by 3D printing: A review[J]. Foods, 2021, 10(2): 320.
- [27] ZHOU W, WU Z G, XIE F W, et al. 3D printed

- nanocellulose-based label for fruit freshness keeping and visual monitoring [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118545.
- [28] 张志信, 张仕秀, 谭福能. 铁皮石斛不同部位生药红外光谱分析[J]. *文山学院学报*, 2019(3): 13-17.
ZHANG Z X, ZHANG S X, TAN F N. Infrared spectrum analysis of raw drug of different parts of *Dendrobium officinale*[J]. *Journal of Wenshan Teachers College*, 2019(3): 13-17.
- [29] LIU S L, YAO F, KANG M M, et al. Hierarchical xanthan gum/graphene oxide nanocomposite film induced by ferric ions coordination[J]. *Materials & Design*, 2017, 113: 232-239.
- [30] WU C H, LI Y L, SUN J S, et al. Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105245.
- [31] 房芳, 柳春燕, 陈靠山, 等. 多糖乙酰化修饰的最新研究进展[J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2017, 29(2): 42-47.
FANG F, LIU C Y, CHEN K S, et al. Recent research progress on acetylation modification of polysaccharides [J]. *Journal of Heilongjiang August First Land Reclamation University*, 2017, 29(2): 42-47.
- [32] JANA S, SEN K K. Chitosan-Locust bean gum interpenetrating polymeric network nanocomposites for delivery of aceclofenac [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102: 878-884.
- [33] 陈立弟. 铁皮石斛多糖的提取, 抗氧化活性及其多糖/介孔二氧化硅纳米粒的制备研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2017: 35-37.
CHEN L D. Extraction, antioxidant activity and preparation of polysaccharide/mesoporous silica nanoparticles from *Dendrobium officinale* polysaccharides[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017: 35-37.
- [34] 张本山, 徐立宏, 高大维, 等. 高交联玉米淀粉的非晶化特性[J]. *食品与生物技术学报*, 2001, 20(3): 233-237.
ZHANG B S, XU L H, GAO D W, et al. Amorphization characteristics of highly cross-linked corn starch[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2001, 20(3): 233-237.
- [35] 罗秋莲, 唐专辉, 张雪凤, 等. 铁皮石斛多糖的分离纯化及其结构研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(6): 2060-2066.
LUO Q L, TANG Z H, ZHANG X F, et al. Separation, purification and structure study of *Dendrobium officinale* polysaccharide [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2016, 41(6): 2060-2066.
- [36] MONTOYA J, MEDINA J, MOLINA A, et al. Impact of viscoelastic and structural properties from starch-mango and starch-arabinoxylans hydrocolloids in 3D food printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 39: 101891.
- [37] XU Z G, FU J W, LUO T J, et al. Effects of cell size on quasi-static compressive properties of Mg alloy foams[J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 40-44.
- [38] GUO C F, ZHANG M, BHANDARI B. A comparative study between syringe-based and screw-based 3D food printers by computational simulation [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2019, 162: 397-404.

Prediction of CFD Numerical Simulation and Personalized 3D Printing Performance of *Dendrobium officinale* Composite Gel

Feng Simin¹, Wang Jing¹, Xie Chenxi¹, Chen Bilian², Yu Jiahao¹, Shao Ping^{1*}

¹Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000

²Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310000

Abstract *Dendrobium officinale* powder is rich in polysaccharides and has special rheological properties, which can be used to develop starch-based 3D printing food materials. In this study, the effect of *Dendrobium officinale* powder on the adaptability of starch-based 3D printing gel (SG) was investigated. The structure and characteristics of starch-based gel

3D printing materials were analyzed by rheology, texture, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction, and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) combined with Computational Fluid Dynamics (CFD) simulation. The results showed that the addition of *Dendrobium officinale* powder had a significant effect on the microstructure, rheological and textural properties of starch-based gels. With the addition of *Dendrobium officinale* from 0 g (SG) to 1.00 g (SG-1.00D), the hardness of starch-based gel increased from (59.81 ± 1.39) g to (105.67 ± 2.05) g, and the adhesion increased from (43.40 ± 2.07) g·s to (78.59 ± 0.23) g·s. It was found that addition of 0.15 g *Dendrobium officinale* powder can optimize the network structure of the gel system. The addition of *Dendrobium* can cause the migration of FT-IR characteristic peaks, and enhance the intensity of XRD diffraction characteristic marker peaks near 17° , indicating that stronger hydrogen bonds are generated, but no new substances are formed. The printing speed of the SG-0.15D could reach 6.13×10^{-2} 1/s with best 3D printing adaptability. This research provides a theoretical basis and direction for the development of using *Dendrobium officinale* powder in 3D food printing materials, and provided technical reference and support for the actual production of *Dendrobium officinale* 3D printing materials.

Keywords starch-based gels; 3D-printing; *Dendrobium officinale*; computational fluid dynamics