

刘雨潇, 宋雅婕, 冯紫蓝, 等. 热处理抗性玉米淀粉对肌原纤维蛋白复合乳液凝胶性能及 3D 打印特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(9): 158–170. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050031

LIU Yuxiao, SONG Yajie, FENG Zilan, et al. Effect of Heat Treated Resistant Corn Starch on Gel Properties and 3D Printing Properties of Myofibrillar Protein Composite Emulsion Gel[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(9): 158–170. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050031

· 研究与探讨 ·

热处理抗性玉米淀粉对肌原纤维蛋白复合乳液凝胶性能及 3D 打印特性的影响

刘雨潇¹, 宋雅婕¹, 冯紫蓝², 廖琳¹, 裴志胜^{1,2,3,4,5,*}, 薛长风^{1,3,4,5}

(1.海南热带海洋学院食品科学与工程学院, 海南三亚 572022;

2.海南大学食品科学与工程学院, 海南海口 570228;

3.海南省院士团队创新中心, 海南热带海洋学院, 海南三亚 572022;

4.海南省海洋食品工程技术研究中心, 海南热带海洋学院, 海南三亚 572022;

5.海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 海南热带海洋学院, 海南三亚 572022)

摘要: 本研究旨在探讨不同热处理温度 (25、40、60、80、100 °C) 的抗性玉米淀粉 (Resistant Corn Starch, RCS) 对罗非鱼肌原纤维蛋白 (Myofibrillar Proteins, MP) 乳液凝胶流变性能、粒径分布、微观结构、离心稳定性、拉曼光谱及 3D 打印特性的影响。结果表明, 不同热处理的 RCS 通过调控疏水相互作用显著影响乳液凝胶的流变特性与结构稳定性。当 RCS 热处理温度为 40 °C 时, RCS 适度溶胀, 乳液凝胶具有最佳性能, 表现出假塑性流体行为、高弹性及均匀粒径分布, 其表观黏度、储能模量 (G')、触变恢复率显著提升, 粒径分布更趋均匀, 凝胶网络结构与稳定性增强, 3D 打印挤出性和自支撑性优异, 负载虾青素后仍能保持清晰结构。拉曼光谱分析证实, 凝胶网络的形成主要依赖疏水作用力, 无共价键参与。然而, 当 RCS 热处理温度超过 60 °C 时, RCS 直链淀粉浸出, 表观黏度、剪切应力下降。本研究揭示了热处理温度调控 RCS 影响 RCS-MP 乳液凝胶的形成机制, 明确了 40 °C 是流变特性与 3D 打印性能的最佳处理温度, 为开发高精度、个性化 3D 打印食品级油墨提供了重要理论依据, 拓展了抗性淀粉在功能食品中的应用潜力。

关键词: 抗性玉米淀粉, 热处理, 乳液凝胶, 凝胶性能, 3D 打印

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2026)09-0158-13

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050031



本文网刊:

Effect of Heat Treated Resistant Corn Starch on Gel Properties and 3D Printing Properties of Myofibrillar Protein Composite Emulsion Gel

LIU Yuxiao¹, SONG Yajie¹, FENG Zilan², LIAO Lin¹, PEI Zhisheng^{1,2,3,4,5,*}, XUE Changfeng^{1,3,4,5}

(1.School of Food Science and Engineering, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, China;

2.School of Food Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

3.Hainan Provincial Academician Team Innovation Center, Hainan Tropical Ocean Institute, Sanya 572022, China;

4.Hainan Marine Food Engineering Technology Research Center, Hainan Tropical Ocean Institute, Sanya 572022, China;

5.Collaborative Innovation Center for Key Technologies in Deep Processing of Marine Food, Jointly Established by the Provincial and Ministerial Governments, Hainan Tropical Ocean College, Sanya 572022, China)

Abstract: The present study investigated the effects of resistant corn starch (RCS) heat-treated at various temperatures (25,

收稿日期: 2025-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (32560530); 海南热带海洋学院人才科研启动项目 (RHDR202302); 海南省院士创新平台科研专项 (YSPTZX202131)。

作者简介: 刘雨潇 (2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工, E-mail: 17788492764@163.com。

* 通信作者: 裴志胜 (1985-), 男, 博士, 高级实验师, 研究方向: 水产品加工, E-mail: 53663540@qq.com。

40, 60, 80, and 100 °C) on tilapia myofibrillar protein (MP) emulsion gel viscoelastic properties, particle size distribution, microstructure, centrifugal stability, Raman spectroscopy and three-dimensional (3D) printing characteristics. The results showed that the RCS heat-treatment temperature significantly modulated the hydrophobic interactions, thereby affecting the emulsion gel rheology and structural stability. When the RCS heat treatment temperature was 40 °C, RCS swelled moderately, and the emulsion gel exhibited optimal performance, demonstrating pseudoplastic flow behavior, high elasticity, and a uniform particle size distribution. Apparent viscosity, storage modulus (G'), thixotropic recovery rate, and particle size uniformity increased significantly, thus enhancing the gel network structure and stability. This formulation exhibited excellent 3D printing extrudability and self-supporting ability, maintaining its structural integrity even after astaxanthin loading. Raman spectroscopy revealed that hydrophobic forces primarily governed gel network formation without covalent bond involvement. When the RCS heat treatment temperature exceeds 60 °C, the linear starch in the RCS leaches out, causing decrease in apparent viscosity and shear stress. Collectively, this study elucidated the mechanism through which heat-treatment temperature regulated RCS to influence RCS-MP emulsion gel stability. The findings showed that 40 °C was the optimal temperature for enhancing rheology and 3D printing performance, thereby providing a crucial theoretical basis for developing high-precision, personalized 3D printing food-grade inks and expanding RCS applications in functional foods.

Key words: resistant corn starch; heat treatment; emulsion gel; gel properties; 3D printing

3D 打印通过对食品原料进行精确的位置和层次控制, 依照设计的三维模型一层层叠加, 打造出既定形状、口感和营养价值的食品^[1], 并已从建筑材料、金属等领域拓展至食品行业^[2]。然而, 由于天然肉糜本身的自支撑能力较低, 其纤维状结构和高黏度特性可能会导致打印机堵塞, 因此可加入添加剂来改变肉糜特性, 以期在 3D 打印机中精确挤出并固定成所需形状。该技术的关键在于开发食品级的“墨水”, 如 NaCl、明胶、淀粉和植物脂质等。因此如何选取合适的油墨是 3D 打印进入市场所需要突破的关键。

乳液凝胶是由油滴和界面固体颗粒形成的三维网络结构, 结合了乳液的稳定性和凝胶的可调节性, 可应用于 3D 打印。研究表明^[3], 基于豌豆蛋白制备的热可逆凝胶在冻融稳定性、剪切稀化、触变恢复性能上都优于高内相乳液。Li 等^[4]发现 NaCl 和转谷氨酰胺酶(TG)等不同诱导模式用于乳清分离蛋白乳液凝胶 3D 打印中, 可改善其打印性能。目前对乳液凝胶的研究主要集中在乳制品和豆制品上, 对于其他蛋白质来源的乳液凝胶在 3D 打印中的应用研究仍有待拓展^[5]。抗性玉米淀粉(Resistant Corn Starch, RCS)是由高直链玉米淀粉经物理或酶法改性制得。因其优越的稳定性, 较高的生物活性, 广泛应用于加工食品中。RCS 除了具有普通淀粉的功能特性外, 还包括血糖调节、质地改善等优点^[6]。但 RCS 凝胶硬度普遍低于传统胶体, 如明胶、果胶, 且单一 RCS 凝胶油滴易聚集, 冻融后持水率较差, 低刚性也会导致打印后自支撑性能差^[7]。热处理是一种淀粉凝胶化方法, 使其可与蛋白质反应从而提高肉制品的保水性。因此可将 RCS 与蛋白质复合制得乳液凝胶, 淀粉热处理温度是影响凝胶形成以及最终结构和功能性质的关键因素^[8]。研究表明, 添加适量 RCS 可以显著提高肌球蛋白凝胶的持水性和硬度^[9]。Felisberto 等^[10]研究发现, 抗性淀粉与其它功能性成分结合能增强肉制品的乳化稳定性。然而, 目前 RCS 不

同热处理温度下对肌原纤维蛋白凝胶特性的影响研究较少。

罗非鱼是我国六大主要淡水养殖鱼类之一, 在中国大陆的养殖产量居世界首位^[11]。罗非鱼具有繁殖快、产量高、营养丰富等优点, 但缺点在于出口产品单一, 产品多样化开发不足。将罗非鱼蛋白应用于乳液凝胶的制作中可开发其附加价值。课题组前期研究^[12]发现, 罗非鱼肌原纤维蛋白(Myofibrillar Proteins, MP)加入精氨酸(Arg)后制备高内相乳液可用于 3D 打印, 为进一步探究加入 RCS 后对罗非鱼 MP 制备的乳液凝胶和 3D 打印性能的影响机制提供了基础。

鉴于目前不同热处理温度下 RCS 对乳液凝胶特性影响暂不明确, 本文以罗非鱼 MP 为研究对象, 探讨 RCS 不同热处理温度(25、40、60、80、100 °C)对乳液凝胶结构形成的影响, 通过对比 RCS 不同热处理温度下乳液凝胶的流变学特性、粒径分布、稳定性等凝胶特性的变化, 并利用拉曼光谱测定蛋白质的二级结构分析其变化原因, 最后对乳液凝胶进行 3D 打印以实现实际应用。研究结果将为罗非鱼的合理利用, 3D 打印性能的改善提供新的思路, 并为定制化营养食品产业扩展发展方向, 以期指导乳液凝胶的加工生产。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

罗非鱼 海南翔泰渔业股份有限公司; 玉米油 上海嘉里食品工业有限公司; RCS 科赫生物科技有限公司; 精氨酸(Arg) 河北华阳生物科技有限公司; 尿素、十二烷基硫酸钠(SDS)、0.05% NaOH 溶液、低磷酸盐溶液(A 液)、高磷酸盐溶液(B 液)、25% 乙醇、吐温 80 水、二氯甲烷、甲醇 均为分析纯, 西陇科学股份有限公司; 超纯水 四川优普超纯科技有限公司; 虾青素 西安瑞林生物科技有限公司。

X1R 高速冷冻离心机 美国 Thermo Fisher 公司; T6 紫外-可见分光光度计 北京普析通用公司; KQ2200DE 超声仪 昆山市超声仪器有限公司; 33C260 高速均质剪切机 宁波新芝生物科技有限公司; MCR 92 流变仪 Anton Paar; SZ 780 显微镜 Cnoptec 公司; LS 13 320 激光粒度仪 贝克曼库尔特商贸中国有限公司; DXR2 激光显微拉曼光谱仪 美国赛默飞世尔科技公司; TMS-PRO 质构分析仪 英盛恒泰科技有限公司; Foodbot-D1 3D 打印机 杭州时印科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 罗非鱼 MP 提取 参照何冬雪等^[13]的方法, 并稍作修改。首先对罗非鱼进行预处理、去除红色肉及筋膜部分, 取白色肉、制成鱼糜。先在鱼糜中先加入 A 液, 充分搅拌后转入离心管。设定离心参数为转速 4000 r/min、时间 10 min、温度 4 ℃, 对 A 液进行离心处理, 去除上清液, 相同条件下进行离心步骤重复操作三次。完成离心步骤后冷藏放置 20 h 后, 再在此加入相同体积的 B 液, 并提高离心转速至 10000 r/min, 重复离心三次, 每次离心后去除筋膜等杂质并在最后一次离心后进行抽滤, 将抽滤后的溶液加水至 1000 mL, 搅拌均匀, 封膜冷藏沉淀 3 h。倒去上层清液, 再调整离心时间为 20 min, 开始离心脱水, 得到罗非鱼 MP。

1.2.2 乳液凝胶的制备 参考 Feng 等^[12]的方法, 并稍作修改。取五支离心管, 在离心管中加入 0.02 g RCS 和 5 mL 超纯水, 振荡均匀, 然后取一支试管于常温(25 ℃)放置, 其余四管分别在 40、60、80、100 ℃ 下水浴加热 30 min, 并对不同热处理温度的样品进行编号, 分别为 RCS25、RCS40、RCS60、RCS80、RCS100, 加热后均放入 4 ℃ 冰箱冷却。冷却后将 1.50wt% MP 置于各离心管中, 振荡均匀。然后称取 0.02 g 的 Arg(0.50wt%), 为 MP 提供碱性环境, 促进 MP 溶解。振荡均匀后在超声功率为 240 W 的超声机中超声 15 min。超声结束后将 20 mL 体积分数 $\varphi=0.80$ 玉米油慢慢倒入离心管, 要确保油水分层, 最后均质机设置 7000 r/min, 高速均质 2 min, 即可完成 RCS 不同热处理温度乳液凝胶的制备。

1.2.3 流变特性测定 基于课题组的前期研究^[12], 使用 MCR 92 流变仪测定流变特性, 并在 25 ℃ 下放置砂纸处理过的平行板(直径 27.83 mm), 避免壁滑影响测定结果, 两板间隙为 1.00 mm, 对乳液凝胶进行预剪切处理, 消除历史形变影响因素并均在应变为 0.50%, 频率范围为 1~10 Hz 的区域内, 以 2 ℃/min 的速度将 RCS 温度从 25 ℃ 提高到 100 ℃, 并使用硅油密封以防止水分蒸发。

1.2.3.1 挤出阶段 在 1~100 s⁻¹ 剪切速率范围内进行稳态剪切实验, 测定乳液凝胶的表观黏度和剪切应力。

1.2.3.2 恢复阶段 在 25 ℃ 下进行三段触变恢复测试(3-ITT)。测试分为三个阶段: 在 0~600 s 和 1200~1800 s 时采用剪切速率 10 s⁻¹, 在 600~1200 s 时采用剪切速率 0.1 s⁻¹, 记录表观黏度随时间的变化曲线。在恒定应力下, 记录 900 s 内的应变变化作蠕变曲线。应力撤销后, 记录 900 s 内的应变恢复作恢复曲线, 得到实验数据并以其对数形式表示作图。

其中 3-ITT 的计算公式为:

$$\text{触变恢复率(\%)} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: η_1 : 初始表观黏度, η_2 : 高速剪切后的表观黏度。

1.2.3.3 自支撑阶段 在角频率 1~100 rad/s 测定小振幅振荡扫描(SAOS), 通过实验测定确定了储能模量(G')和损耗模量(G'')。再将乳液凝胶在 25 ℃ 下以恒定的频率 1 Hz 从 0.1%~1000% 进行应变扫描, 测得大振幅振荡扫描(LAOS)。在频率范围为 1~10 Hz 的区域内测定频率扫描。

1.2.4 粒径分布 配制分散剂, 分别为超纯水, 1% SDS 溶液, 6 mol/L 尿素。称取 3 g 乳液凝胶, 搅拌至无结块的粘稠状态, 倒入 60 mL 分散剂, 充分搅拌至粒度均匀, 于激光粒度仪测量三种分散剂中样品粒度并记录其数据。

1.2.5 微观结构 采用光学显微镜观察乳液凝胶的微观结构并拍照, 放大倍数为 10 倍。

1.2.6 离心稳定性 参考杨婷婷等^[14]的方法将乳液凝胶在转速为 10000 r/min, 4 ℃ 条件下离心 15 min。观察其离心前后变化, 并拍照记录, 观察其离心稳定性。

1.2.7 拉曼光谱测定 参考何冬雪等^[13]的方法, 并稍作修改。实验设置三组乳液凝胶体系: 基础对照组; 含淀粉水相体系(梯度 RCS 加热温度处理); 无淀粉水相体系。精密称取 10.00 g 乳液凝胶分装于 5 mL 离心管, 压实消除间隙后去除管壁残留物, 以保证样品量一致性便于后续测定。乳液凝胶均匀铺展于载玻片后覆盖盖玻片形成测试薄膜。采用拉曼光谱仪(532 nm 激光源)进行表征, 设置参数: 物镜放大倍数 20×, 激光功率 10 mW, 狭缝宽度 50 μm , 积分时间 10 s, 光谱采集范围 400~3500 cm⁻¹。在非重叠区域选取 3 个检测点进行全谱扫描, 通过 Peakfit 4.12 软件对特征谱带进行高斯分峰拟合。

1.2.8 3D 打印 将乳液凝胶充分搅拌至粘稠状态, 装入注射器中, 压实至无结块、无气泡、无间隙、无异物状态。于挤压型 3D 打印机上选中底长 2.00 cm, 顶长 2.50 cm, 高 1.00 cm 的倒棱台模型打印出乳液凝胶样品。

1.2.8.1 3D 打印效果 参考裴志胜^[15]的方法将打印样品以刻度尺为依据, 分别拍照记录正、俯、侧视图并记录边长数据; 再将样品于 100 ℃ 条件下蒸制

30 min, 分别拍照记录其正、俯、侧视图, 并记录其边长数据。

1.2.8.2 打印精度 将打印完成的样品根据记录的边长数据代入下式计算其打印精度。

$$\text{打印精度}(\%) = \frac{\left(1 - \frac{|L_b - L_{s1}|}{L_{s1}}\right) + \left(1 - \frac{|L_t - L_{s2}|}{L_{s2}}\right) + \left(1 - \frac{|H_c - H_s|}{H_s}\right)}{3} \times 100$$

式 (2)

式中: L_b : 底长, mm; L_t : 顶长, mm; H_c : 高度, mm; L_{s1} : 设定底长, mm; L_{s2} : 设定顶长, mm; H_s : 设定高度, mm。

1.2.8.3 蒸煮损失率 将打印样品称重并记录其质量, 再将样品于 100 °C 条件下蒸制 30 min, 去除表面水分后测定蒸煮损失率。

$$\text{蒸煮损失率}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

式 (3)

式中: m_1 : 蒸煮前质量, g; m_2 : 蒸煮后质量, g。

1.2.8.4 质构特性 参照 Zhang 等^[16] 的方法并稍加修改。将样品放置于质构仪, 使用全质构分析 (Texture Profile Analysis, TPA) 探头, 调整参数为: 间隔时间 5 s, 压力 800 N, 测试速度 20 mm/s, 压缩程度 30%, 测定打印样品的粘附性、硬度、内聚性、弹性、胶黏性、咀嚼性, 记录数据。

1.2.9 乳液凝胶荷载虾青素的 3D 打印 参考 Yang 等^[17] 的方法, 取 5.60 g 虾青素于 280 mL 玉米油中搅拌, 用锡纸包裹避光, 采用磁力搅拌器, 调整参数 25 °C, 800 N, 搅拌 12 h 以制作虾青素油。使用虾青素油代替玉米油再进行均质完成荷载虾青素的样品。之后将样品装填于注射器中, 选中倒棱台模型进行 3D 打印, 将打印样品以刻度尺为依据, 每隔 0.5 h 分别拍照记录正、俯、侧视图并记录边长数据及变色氧化情况, 共记录 4 次。选取普通模型和夏威夷花模型进行打印, 拍照记录其正、俯视图, 并计算夏威夷花模型样品的打印精度, 观察荷载虾青素的样品在实际应用中的效果。

1.3 数据处理

所有实验均进行 3 次平行测定, 结果以平均值±标准差表示。使用 Origin 2022 软件绘图, 使用 SPSS 22.0 软件对数据进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示样品间具有显著差异。

2 结果与分析

2.1 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶流变特性的影响

2.1.1 挤出阶段 黏度是表征油墨挤出能力的关键指标, 表示乳液凝胶流动难易的程度, 黏度越大越难流动, 可有效阻止乳滴间的碰撞。如图 1 所示, 乳液凝胶黏度与剪切速率呈反比, 属于剪切稀化行为, 表明其是一种假塑性流体, 能通过打印机狭窄的喷嘴。随着剪切速率的进一步增加, 黏度趋于稳定, 原因可

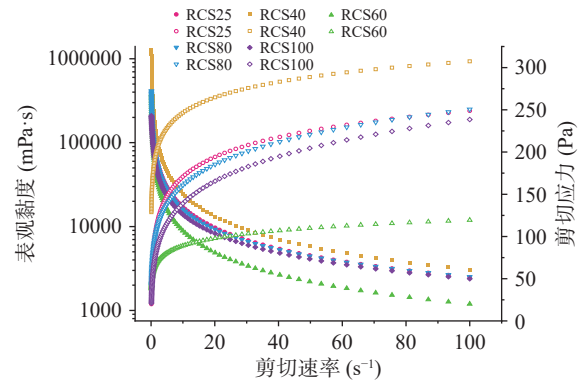


图 1 RCS 不同热处理温度乳液凝胶表观黏度(实心符号)和剪切应力(空心符号)的剪切速率依赖曲线

Fig.1 Shear rate dependence of apparent viscosity (solid symbols) and shear stress (open symbols) of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

能是对 RCS 进行热处理后, RCS 分子排列从有序转为无序, 形态不规则性和不对称性增加, 分子间摩擦阻力增强, 阻碍流动^[18]。剪切应变随着剪切速率的升高而增加, 最后趋于稳定, 原因可能是乳液凝胶网络结构的变形程度和分子间相互作用力的破坏程度达到极限, 网络结构重建速度逐渐赶上破坏速度, 胶体颗粒的影响也趋于稳定^[19]。在 RCS 热处理温度为 40 °C 时, 黏度和剪切应力最大, 原因可能是温度的适当升高, 进入可逆吸水阶段, RCS 颗粒膨胀。此时乳液凝胶三维结构的自支撑性能最好, 3D 打印成品性能得以提高。有研究发现^[20], 淀粉颗粒在加热和剪切作用下发生膨胀并破碎成更小的片段。这种破碎导致淀粉分子从有序结构转变为无序状态, 分子形态的不规则性和不对称性增加, 分子间摩擦阻力增强, 从而显著提升体系黏度, 这与本实验结果分析相似, 说明在乳液凝胶中加入经过热处理的 RCS 可提高体系黏度。综上可得出 RCS 进行适当的热处理可改善乳液凝胶作为油墨的挤出能力。

2.1.2 恢复阶段 3-ITT 能够分析乳液凝胶的触变恢复特性^[21], 而蠕变恢复测试是评估凝胶抗形变能力的关键方法。优异的恢复性能和抗形变特性有利于凝胶在挤出后迅速复原, 从而实现更好的堆叠成型效果。由图 2a 可知, 乳液凝胶黏度随时间延长先降低后趋于平稳, 说明剪切作用从静态转为动态^[22]。当时间增至 600 s 时, 乳液凝胶网络结构中液滴排列结构发生紊乱, 导致黏度骤降。随着时间的进一步增加, 黏度有一定的恢复趋势。触变恢复率分别为: RCS25 为 96.20%, RCS40 为 95.55%, RCS60 为 95.32%, RCS80 为 91.66%, RCS100 为 90.22%。由图 2b 可知, 经过 RCS 热处理的样品移除应力后, 应变均可快速恢复, 但 RCS 不同热处理温度的乳液凝胶恢复程度存在差异, 仍有部分无法恢复的变形, 这是由于在黏性流动中发生了部分不可逆的形变^[22]。以上结果与 Zhao 等^[8] 的结果一致, 即加热处理的淀粉基乳液凝胶触变恢复性均大于 90%, 表明了乳液

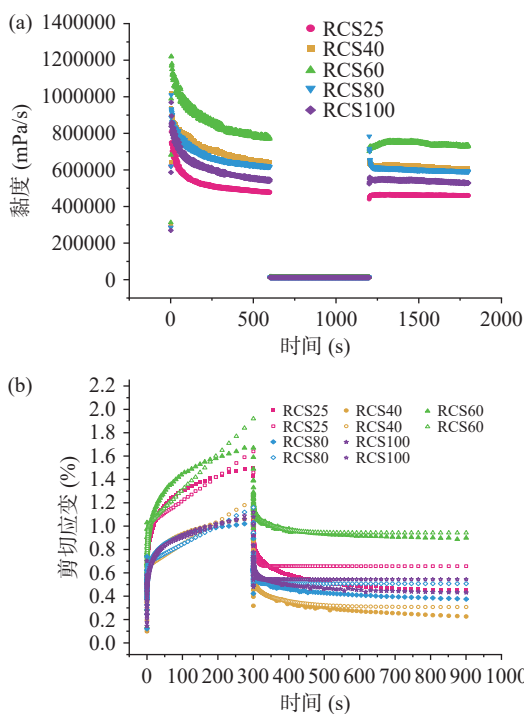


图2 RCS不同热处理温度乳液凝胶的触变恢复性(a)、蠕变-恢复曲线(实心为蠕变、空心为恢复)(b)
 Fig.2 Thixotropic recovery (a) and creep-recovery curves (solid symbols: creep; open symbols: recovery) (b) of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

凝胶均具备良好的恢复能力,且具有较稳定的凝胶网络结构。在RCS热处理温度为40℃时应变最小,说明其网络结构稳定性明显增强,液滴间相互作用更为紧密并形成稳定三维结构,进而提升了抗形变性能;且该条件下乳液凝胶具备优良弹性,为3D打印提供了良好基础,使其挤出流畅性、打印效率及分辨率均达到最佳水平。本实验结果与挤出阶段结果相印证,进一步验证了在RCS热处理温度为40℃时乳液凝胶具有最好的蠕变恢复性、弹性形变恢复能力,为后续3D打印温度的选择提供了依据。

2.1.3 自支撑阶段 自支撑性是决定乳液凝胶能否适应3D打印的关键因素^[23]。频率扫描是对黏弹性测定的通用手段,在线性黏弹区域(LVR)内,用SAOS来测定流变特性,当超过临界应变,即非线性区域时,则用LAOS补充。

2.1.3.1 SAOS测试 从图3可知在角频率变化范围内G'均大于G'',且两者与频率呈正比,表明存在高度互连的网络结构和较低频率依赖性^[24]。Lin等^[25]研究也发现在对豌豆蛋白-卡拉胶-海藻酸乳液加热和冷却过程中,G'的值总是高于G''的值,即在整个温度范围内,乳液始终保持类固体凝胶状态。此外,G'与G''随角频率增加均呈现微弱增长趋势,说明乳液凝胶的界面膜具有优异的弹性,能够有效抵抗外力形变。

2.1.3.2 LAOS测试 图4表明在固定频率下(0.1 rad/s),当应变低于5%时,乳液凝胶的G'和G''几乎保持不变,表明存在LVR。当应变超过5%

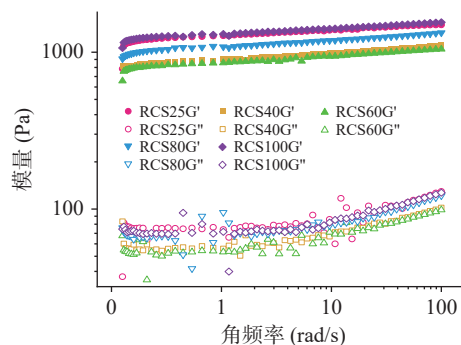


图3 RCS不同热处理温度乳液凝胶的SAOS测试
 Fig.3 SAOS tests of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

时,乳液凝胶的G'值开始下降,这个现象与Ramya等^[26]一致,说明可能是由于凝胶网络的结构变形所致。此外,随着应变的继续增加,所有乳液凝胶模量均呈现下降趋势,G''值在开始降低之前略微增加。并且随着RCS热处理温度的增加,乳液凝胶的线性粘弹区更宽,说明乳液凝胶有非线性区域,在高剪切应变条件下,乳液凝胶弹性结构逐渐被破坏,流体行为增强,有利于3D打印。RCS热处理温度为40℃的乳液凝胶显示出较低的G''值,且这种降低的趋势较为平缓。原因可能是低温处理的RCS颗粒间相互作用较弱,因此表现出较好的流动性^[27]。

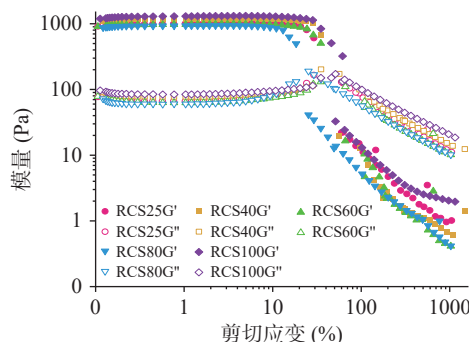


图4 RCS不同热处理温度乳液凝胶的LAOS测试
 Fig.4 LAOS tests of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

2.1.3.3 频率扫描测试 由图5可见,所有实验组的G'均显著高于G'',且未出现模量交叉现象,表明

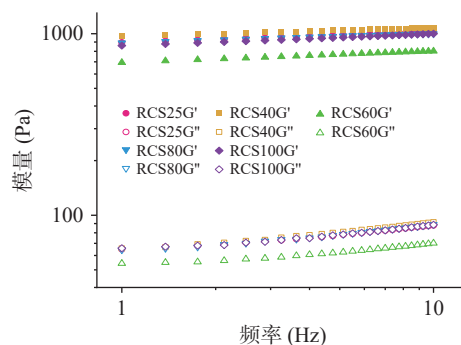


图5 RCS不同热处理温度乳液凝胶的频率扫描曲线
 Fig.5 Frequency sweep curves of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

乳液凝胶呈现类固体的弹性特征。RCS 热处理后乳液凝胶的 G' 值均随频率增加而上升, 说明连续相中的网络结构显著影响凝胶性能。当 RCS 热处理温度为 40 °C 时, 乳液凝胶的 G' 和 G'' 均达到峰值, 体系均匀稳定性最佳, 弹性表现最突出, 流变特性最优^[28]。Wang 等^[29] 研究发现, 热处理不会影响线性粘弹性区域, 但会影响临界应变, 高温预处理的乳液凝胶具有更高的临界应变, 与本实验结果一致。本实验结果结合触变恢复率结果再次验证了对 RCS 进行适度热处理可增强液滴间相互作用及三维网络致密度, 显著提升乳液凝胶的挤出适应性、自支撑性及抗坍塌能力, 为 3D 打印油墨的流变性能优化提供了理论依据。

2.2 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶粒径分布的影响

粒径的分布和大小是评价乳液凝胶均匀性和分子间作用力的关键指标。其中分子间作用力对网络结构的形成至关重要^[30]。将乳液凝胶放入不同的分散体系中, 不同分散剂会特异性破坏或干扰乳液凝胶中不同类型的分子间作用力, 从而揭示何种作用力在稳定乳液凝胶结构和控制粒径分布中起作用。如图 6 所示, 纯水体系作为空白对照组, 粒径分布不均匀, 原因可能是在没有任何干扰剂的情况下, 乳液凝胶的结构主要由 MP 和 RCS 之间的天然相互作用力维持, 如疏水相互作用、氢键、静电相互作用等。尿素体系中粒径集中在 10 μm 左右, 表明加入尿素后, 乳液凝胶体系中存在的氢键被大幅削弱或破坏, 体系倾向于形成更小、尺寸更均一的颗粒或聚集体。氢键被破坏后, 其他作用力(如疏水作用)可能主导形成了更小、更均一的结构。SDS 作为疏水作用破坏剂, 与空白组存在较大的粒径差异, 表明疏水相

互作用可防止油滴聚并和小颗粒稳定, 同时也能间接反映原有静电作用在乳液凝胶中作用不大^[31]。 D_{43} 和 D_{32} 的值相近表明乳液凝胶分布相对均匀。有相关研究^[32] 表明 SDS 溶液因疏水相互作用引起的蛋白质聚集可以破坏乳状液滴的絮凝, 说明疏水相互作用是诱导构象转变的主导因素。尿素体系中乳液凝胶溶液粒径增加, 可能是氢键破坏导致 RCS 分子溶出所致, 进一步佐证氢键在稳定网络中的辅助作用, 与本实验结果分析一致。综上, 疏水相互作用和氢键都参与乳液凝胶三维网络结构形成, 其中疏水相互作用贡献最大。

2.3 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶微观结构的影响

乳液凝胶网络的微观结构与凝胶的性质密切相关。如图 7 所示, 在纯水和 SDS 体系中乳液凝胶未发生明显相分层, 均保持乳白色均质状态, 而尿素体系则出现明显相分离, 底部可见游离水相析出。在纯水体系中, 凝胶网络呈现松散、不均匀的聚集态, 油滴尺寸分布较宽, 界面稳定性较差, 表明乳液凝胶主要依赖油滴间的范德华力和空间位阻维持结构。在尿素体系中, 油滴界面层变薄, 凝胶网络节点减少, 形成了更大孔隙, 表明尿素通过破坏水分子间的氢键网络, 削弱凝胶中亲水组分的水合作用。在 SDS 体系中, 凝胶结构呈现均匀致密的小尺寸油滴网络, 界面清晰且稳定性较好, 表明 SDS 在油-水界面形成带电单分子层, 通过静电斥力阻止油滴聚集。Dai 等^[33] 研究发现, 热处理促进了肌纤维蛋白微凝胶颗粒在界面处的疏水相互作用, 使得界面网络结构逐渐形成, 表明乳液凝胶中存在疏水性氨基酸暴露与包埋引起蛋白质间疏水相互作用。

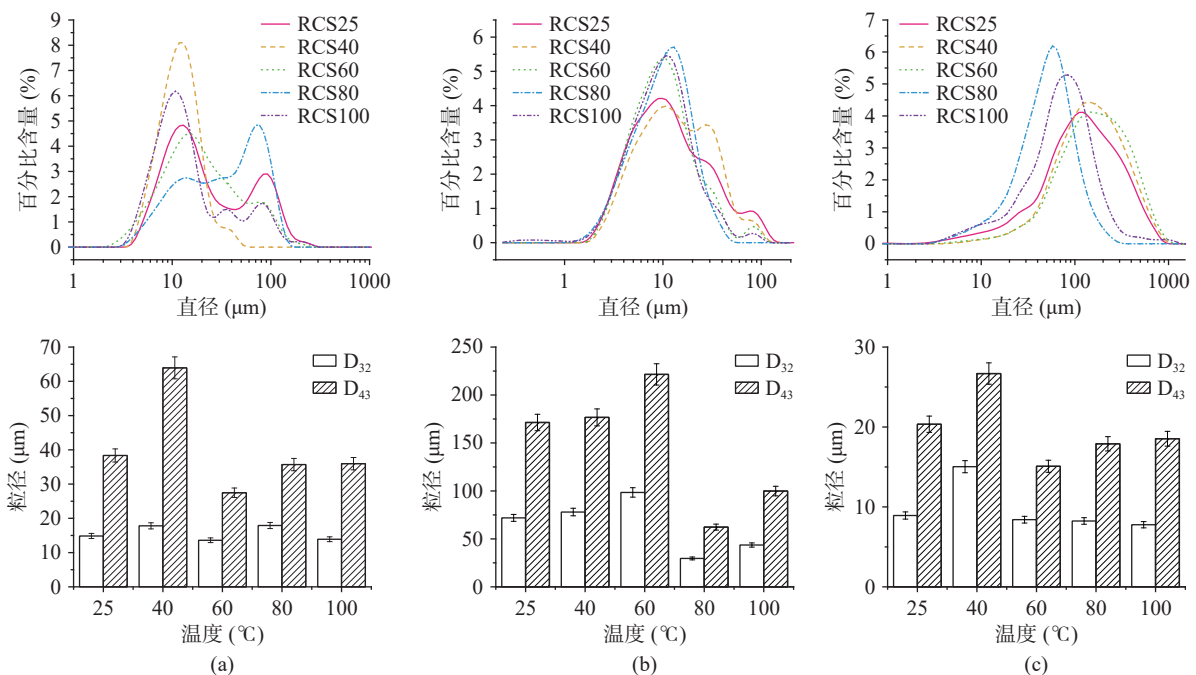


图 6 在不同分散剂体系(水(a)、尿素(b)、SDS(c))中乳液凝胶的粒径分布、大小

Fig.6 Particle size distribution and size of emulsion gels in different dispersant systems (water (a), urea (b), and SDS (c))

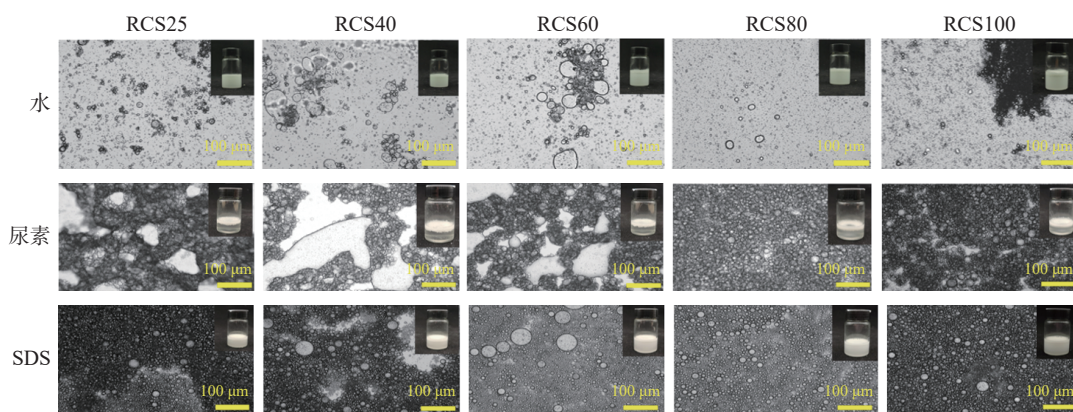


图7 不同分散剂体系(水、尿素、SDS)中乳液凝胶的微观结构

Fig.7 Microstructure of emulsion gels in different dispersant systems (water, urea, SDS)

2.4 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶粒径离心稳定性的影响

通过高速旋转产生的机械力加速乳液凝胶体系相分离,促使三维网络结构中的分散相析出,可评估体系的离心稳定性。如图8所示,乳液凝胶在离心前均附着于瓶壁,呈现凝胶状特性;离心后均出现油水分离现象,粘附性显著降低。这表明乳液凝胶稳定性主要依赖氢键,而高速离心破坏了连续相的堆积结构,结合粒径分析可知,疏水作用增强的致密界面膜

可有效抑制液滴聚集^[34]。结合 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶粒径分布与稳定性的影响结果可知,RCS 热处理后,通过调控疏水作用与氢键的协同效应,可优化粒径分布并提升乳液凝胶稳定性。

2.5 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶拉曼光谱的影响

拉曼光谱是快速了解蛋白质分子结构,分子相互作用力的常用手段,可用于解析乳液凝胶中蛋白质的构象变化^[35]。通过拉曼光谱波长和高斯拟合曲线指示蛋白质相关结构,酰胺 I 区(1600~1700 cm⁻¹)和酰胺 III 区(1230~1320 cm⁻¹)的特征峰反映了蛋白质的二级结构组成。图 9a 中可看出乳液凝胶体系中存在酰胺 I 区,且未出现峰位偏移或新峰生成,而酰胺 I 区的振动谱带包括酰胺 C=O 伸缩振动、N-H 摆动^[36],说明体系存在完整的 MP 结构,MP 与 RCS 未形成新的物质。原因可能是 RCS 与 MP 之间以疏水作用或氢键为主,占据其疏水区域,从而抑制界面蛋白的聚集,无共价结合^[37]。通过高斯拟合曲线分析酰胺 I 谱带,酰胺 I 带中 1650~1660 cm⁻¹ 为 α-螺旋,1660~1700 cm⁻¹ 为 β-转角,1600~1640 cm⁻¹ 为

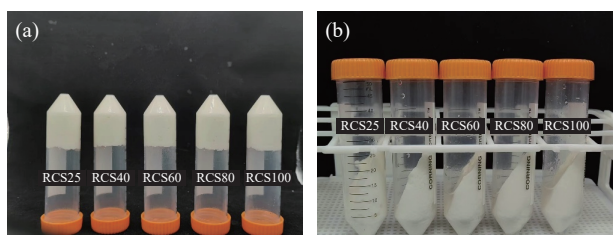


图8 RCS 不同热处理温度乳液凝胶离心前(a)后(b)对比

Fig.8 Comparison of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures before (a) and after (b) centrifugation

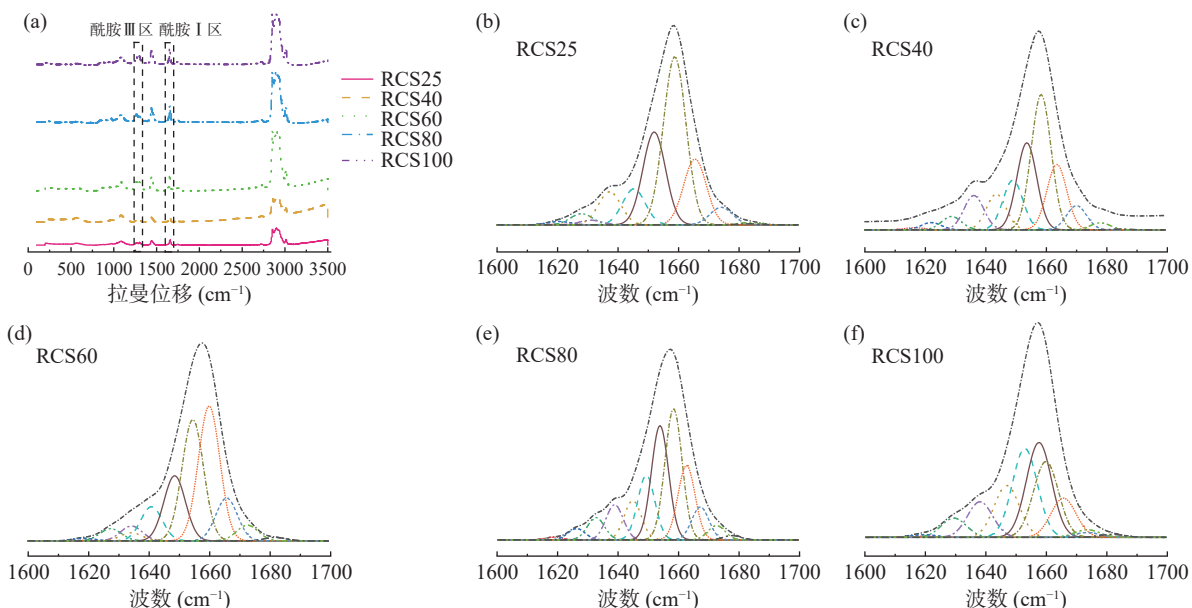


图9 RCS 不同热处理温度乳液凝胶拉曼强度(a)和高斯拟合曲线(b~f)对比图

Fig.9 Raman intensity (a) and Gaussian fitting curves (b~f) of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

β -折叠, $1640\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 为无规则卷曲^[38]。从图 9b~f 中可看出在 $1650\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 出现特征峰, 因此得出高斯拟合图中 α -螺旋为蛋白质主要的二级结构组分。在豌豆抗性淀粉与 MP 的混合物^[6]中也得到类似结果。这一结果与粒径分析中疏水作用主导的结论一致, 进一步阐明了乳液凝胶的稳定机制。

蛋白二级结构和蛋白静电力、疏水作用力、分子间氢键作用都存在关联, 二级结构组成的差异会导致其蛋白功能的变化^[35]。在乳液凝胶体系中, α -螺旋含量较高通常反映蛋白质分子结构稳定、界面吸附有序, 有利于形成稳定的三维网络^[37]; β -折叠与蛋白聚集程度相关; β -转角与无规卷曲则赋予结构一定柔性, 有助于凝胶网络的连接。相对刚性的 α -螺旋与 β -折叠可增强蛋白结构稳定性^[39]。从图 10 可知, 通过测定 RCS 不同热处理温度下蛋白质二级结构发现, 所有样品中 α -螺旋占比均为最高。随着温度升高, 除 RCS60 组外, 其余组 α -螺旋含量均下降, 而 β -折叠与 β -转角比例总体呈上升趋势, 这是因为热处理导致蛋白质部分变性, 使原本包埋的残基暴露并与水分子形成氢键, 促使一部分 α -螺旋转化为 β -折叠、 β -转角及无规卷曲, 此规律与 Wang 等^[40]对鸭胸肉肌原纤维蛋白的研究结果一致。此外, 加热过程中疏水基团的暴露与蛋白质聚集也会推动 β -折叠含量上升。但 RCS60 组并未呈现相同趋势, 其 α -螺旋比例升高, β -折叠与 β -转角比例反而下降。这可能是因

为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 处于 RCS 糊化的过渡阶段, 此时溶出的直链淀粉量较少, 不足以与蛋白质形成稳定复合网络, 反而干扰了维持蛋白质构象的作用力平衡, 抑制了蛋白的有效展开与聚集, 从而表现出独特的协同变化模式。

本实验结果表明适度加热可通过促使蛋白二级结构由无序向有序转变, 增强界面蛋白吸附能力, 促进 RCS 颗粒在凝胶网络中的填充与支撑, 进而形成更为致密和刚性的凝胶结构。

2.6 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶形成机理的影响

乳液凝胶网络结构随着温度的变化呈现不同的形态变化^[41], 综合流变特性、粒径分布、稳定性及拉曼光谱分析结果, 可推断不同 RCS 热处理温度对乳液凝胶网络形成机理可能的影响。如图 11 所示, 当 RCS 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, RCS 为刚性颗粒, 水分子以游离水形式为主。此时乳液凝胶内部羟基间氢键维持结晶区稳定性, 表面羟基与游离水形成微弱氢键, 疏水作用几乎无贡献, 无网络交联, 未形成有效凝胶网络。当 RCS 加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 无定形区溶胀, 少量水分子通过氢键吸附于 RCS 表面, 疏水作用增强, 三维网络初步形成; 当 RCS 加热至 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 进入糊化过渡阶段, 部分结晶区溶解, 网络交联密度提高, 油滴通过疏水作用结合于 RCS-MP 界面。RCS 温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 完成糊化, RCS 颗粒继续膨胀, 部分破裂, 大部分直链与支链分子溶出。

2.7 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶 3D 打印实际应用的影响

2.7.1 3D 打印效果 层次感明确、纹理细致、印刷效果突出, 这些特性是衡量 3D 打印产品质量的关键标准。蒸煮损失率是衡量食品在加工过程中水分和脂肪保持能力的直接指标。由图 12 可知, 打印后样品块形完好, 未出现软塌变形等现象, 打印样品完美符合预期, 损失均较小。原因可能是乳液凝胶中的罗非鱼 MP 具有较强的黏结性和稳定性, 有助于在蒸煮过程中保持乳液凝胶的完整性^[42]。而 RCS 的性质类似溶解性纤维, 可能有助于增加乳液凝胶的黏度和稳定性, 从而减少蒸煮损失^[43]。在蒸煮过程中, RCS 可能发生淀粉溶出等物理结构的变化。这些变

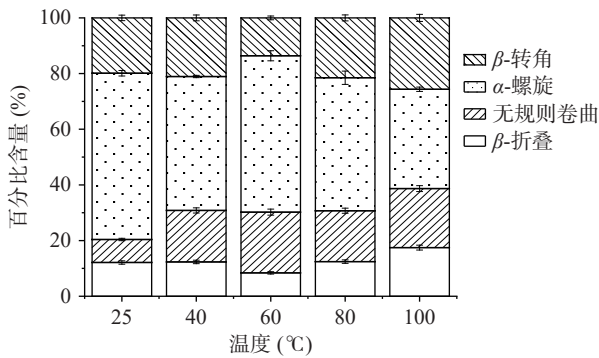


图 10 RCS 不同热处理温度乳液凝胶蛋白质二级结构相对含量

Fig.10 Relative contents of protein secondary structures of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

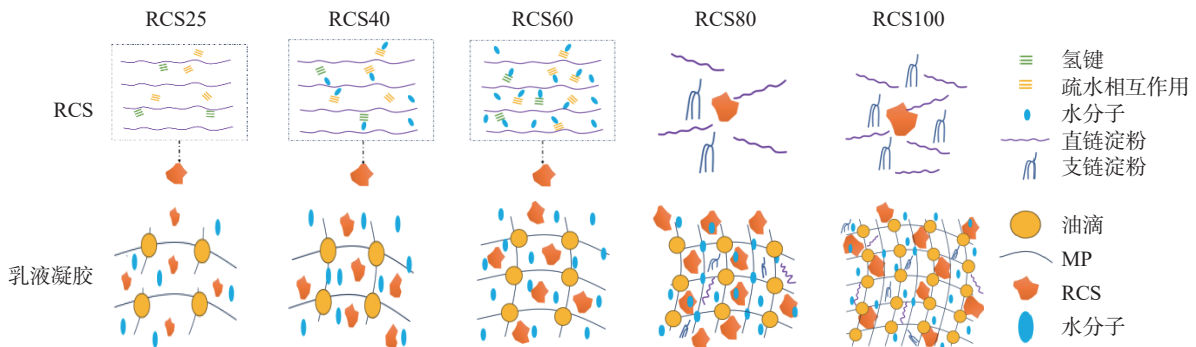


图 11 RCS 不同热处理温度乳液凝胶形成机理图

Fig.11 Schematic diagram of the formation mechanism of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

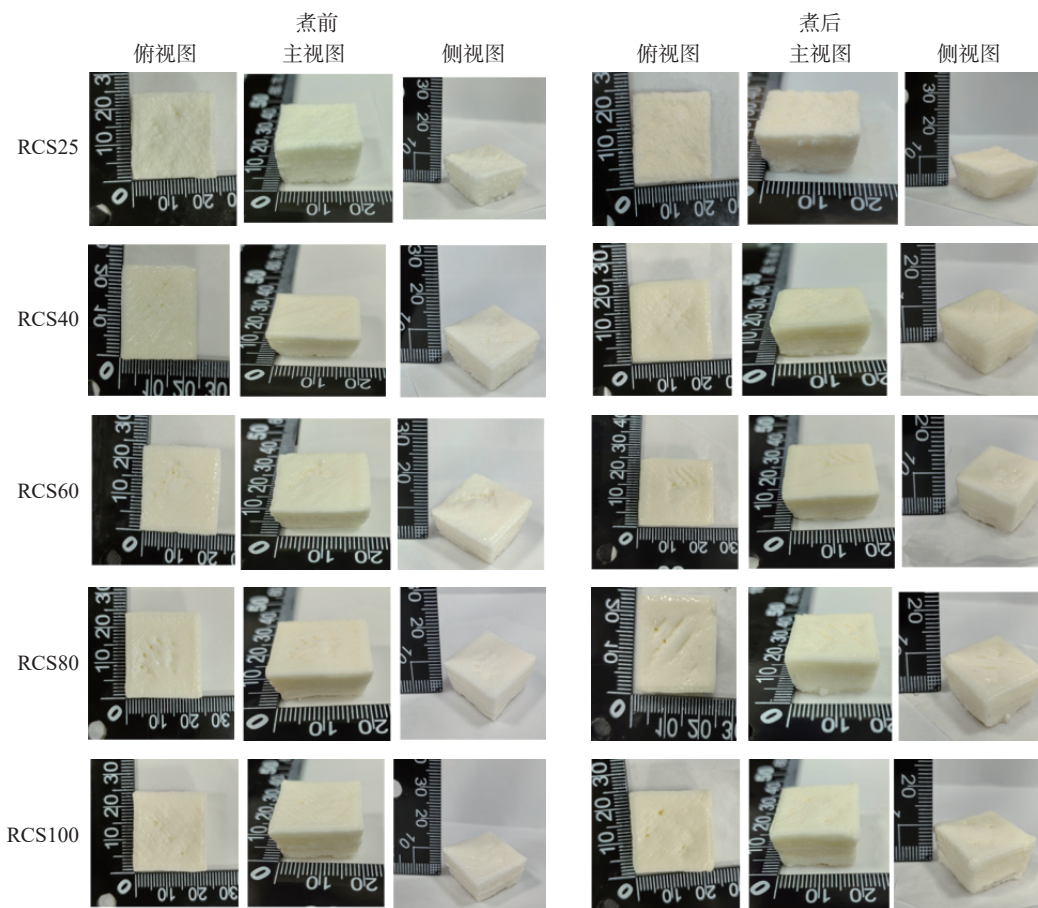


图 12 RCS 不同热处理温度乳液凝胶打印样品蒸煮前后外观图

Fig.12 Appearance diagrams of printed samples of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures before and after cooking

化可能有助于乳液凝胶形成更紧密、更稳定的网络结构,从而减少蒸煮损失。

2.7.2 打印精度 表 1 为 RCS 不同热处理温度乳液凝胶打印样品蒸煮前后打印精度。由表 1 可知,不同乳液凝胶经过 100 °C 蒸煮前后打印精度均高于 80%,说明 RCS 经过热处理后形成的乳液凝胶均具有良好的打印精度。Yin 等^[44]对鸡肉制品进行加热和 3D 打印后发现最终产品的准确度均低于 70%,相较之下本样品的打印精度更高,这可能是对 RCS 进行热处理后可有效提高其自支撑性导致的,与流变结果相互印证。

表 1 RCS 不同热处理温度乳液凝胶打印样品蒸煮前后打印精度

Table 1 Printing accuracy of printed samples of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures before and after cooking

| 样品 | RCS25 | RCS40 | RCS60 | RCS80 | RCS100 |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 煮前(%) | 94.55±1.12 ^a | 93.41±1.89 ^b | 89.17±1.92 ^b | 94.02±0.76 ^a | 91.6±1.76 ^b |
| 煮后(%) | 91.34±0.49 ^b | 90.76±1.03 ^c | 91.22±1.07 ^b | 89.69±0.19 ^c | 92.97±0.23 ^a |

注:同行不同字母表示差异显著($P < 0.05$),表2、表4同。

2.7.3 蒸煮损失率 由表 2 可知,RCS 不同热处理温度的乳液凝胶 3D 打印样品的蒸煮损失率均小于 3%,无显著性差异($P > 0.05$),表明样品结构比较稳

定,所有样品组均具有较低的蒸煮损失率^[45]。这可能是因为 RCS 经热处理后,升温过程中 RCS 吸水膨胀后,凝胶网络结构更加稳定。杨耿涵等^[46]的研究证实,蒸制工艺可减少凝胶内部结构的机械损伤,维持几何形状稳定,从而降低蒸煮损失,与本实验 RCS 热处理后的乳液凝胶 3D 打印样品蒸制后结构完整的结果相互印证。本实验结果结合流变学测试中挤出阶段的结果再次表明,RCS 热处理后的乳液凝胶蒸煮前后均具有优质油墨所应有的挤出性及自支撑性。

表 2 RCS 不同热处理温度乳液凝胶打印样品蒸煮损失率
Table 2 Cooking loss rates of printed samples of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

| 样品 | RCS25 | RCS40 | RCS60 | RCS80 | RCS100 |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 损失率(%) | 1.77±0.40 ^a | 1.89±0.32 ^a | 1.68±0.89 ^a | 1.42±0.78 ^a | 1.39±0.62 ^a |

2.7.4 质构特性 食品质构特性作为决定消费者接受度的关键指标,本研究采用 TPA 对样品进行评估,通过双重压缩模拟人体咀嚼过程,可有效获取与感官评价高度吻合的物理参数数据^[47]。其中硬度、粘附性、内聚性和咀嚼性中,硬度和咀嚼性是关键指标,样品应具备较低硬度和咀嚼性参数特征,以确保食物质地柔软且能量消耗最小的吞咽过程。如表 3 所

表 3 RCS 不同热处理温度乳液凝胶质构分析

Table 3 Texture analysis of RCS emulsion gels at different heat treatment temperatures

| 样品 | 粘附性(mJ) | 硬度(N) | 内聚性 | 弹性(mm) | 胶黏性(N) | 咀嚼性(mJ) |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| RCS25 | 0.23±0.02 ^a | 0.6±0.11 ^b | 0.55±0.03 ^a | 0.85±0.16 ^b | 0.40±0.01 ^b | 0.35±0.06 ^b |
| RCS40 | 0.20±0.04 ^a | 0.83±0.06 ^a | 0.62±0.03 ^a | 1.43±0.22 ^a | 0.57±0.06 ^a | 0.84±0.12 ^a |
| RCS60 | 0.24±0.06 ^a | 0.63±0.12 ^b | 0.60±0.05 ^a | 1.31±0.24 ^b | 0.46±0.12 ^b | 0.62±0.15 ^a |
| RCS80 | 0.27±0.01 ^a | 0.53±0.17 ^b | 0.55±0.06 ^a | 0.84±0.20 ^b | 0.33±0.06 ^b | 0.29±0.18 ^b |
| RCS100 | 0.19±0.02 ^a | 0.63±0.05 ^b | 0.61±0.03 ^a | 1.60±0.12 ^a | 0.46±0.06 ^b | 0.62±0.22 ^a |

注: 同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

示,随着 RCS 热处理温度的升高,除粘附性和内聚性外均存在显著性差异,说明对 RCS 进行热处理是调控打印产品质构特性的有效手段,随着温度的升高,RCS 颗粒逐渐吸水膨胀,分子间氢键、范德华力等相互作用力减弱,导致 RCS 颗粒热处理变性。对 RCS 进行适当的热处理会使乳液凝胶体系较稳定,粒径增大。粒径的增大可能使乳液凝胶内部的相互作用力增强,从而增加乳液凝胶的硬度。而随着 RCS 热处理温度的进一步升高,可能会导致 RCS 分子颗粒间的缔合力减弱,使粒径分布不均,分散性增加使得质构特性降低^[48]。实验结果表明,在 RCS 热处理温度为 40 ℃ 时,样品的硬度、内聚性、胶黏性、咀嚼性均达到最高,粘附性较低,最为理想。Mi 等^[49]研究表

明添加淀粉基乳剂后,鱼糜凝胶的胶黏性和咀嚼性均有所提高。与本实验结果一致,说明鱼糜加入淀粉后形成的乳液凝胶的质构特性可以得到显著提高,并可在此基础上进一步探究不同因素对质构特性的影响。

2.8 RCS 不同热处理温度对乳液凝胶荷载虾青素 3D 打印的影响

2.8.1 3D 打印效果 3D 打印材料的流变特性与功能成分的兼容性是决定其实际应用效果的关键。因此基于以上对乳液凝胶流变性能及稳定性的探究结果,利用 RCS 不同热处理温度制备荷载虾青素的乳液凝胶模型,验证其打印性能。如图 13 所示,对其进行 3D 打印后,倒棱台与夏威夷花模型的打印样品均保持完整结构、清晰的轮廓和高清晰度,未发生塌



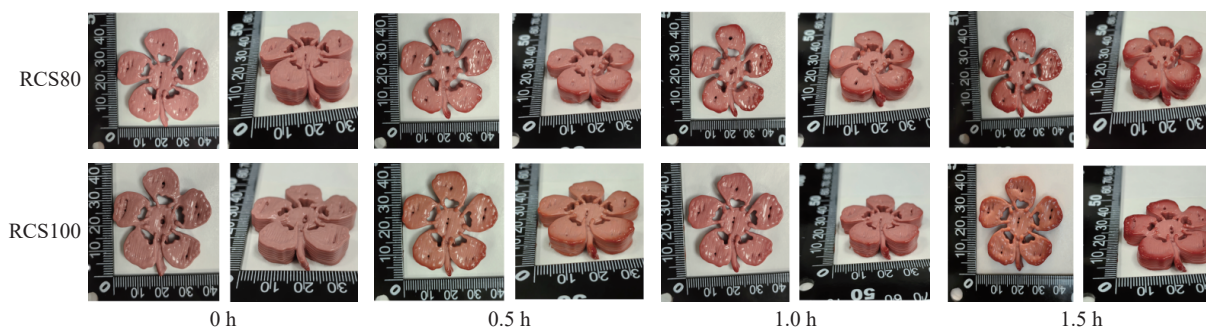


图13 荷载虾青素乳液凝胶3D打印普通样品(a)、夏威夷花样品(b)观察图

Fig.13 Observation of 3D-printed ordinary samples (a) and Hawaiian flower-shaped samples (b) of astaxanthin emulsion gels

表4 荷载虾青素乳液凝胶3D打印夏威夷花样品的打印精度

Table 4 Printing accuracy of astaxanthin-loaded emulsion gels 3D printed Hawaiian flower-shaped samples

| 样品 | RCS25 | RCS40 | RCS60 | RCS80 | RCS100 |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 打印精度(%) | 95.94±0.04 ^a | 97.55±0.02 ^a | 94.20±0.26 ^a | 93.88±0.07 ^a | 94.08±0.07 ^a |

陷或变形,说明RCS经过热处理后能够保持较好的3D打印特性。随着储存时间的延长,样品颜色逐渐加深,说明虾青素易氧化,因此在实际应用中需注意其氧化变性程度。

2.8.2 打印精度 由表4可知,RCS热处理温度为40℃时,夏威夷花模型的打印精度最高,此时RCS能够有效保护功能成分并维持该模型打印结构的稳定性;不同RCS热处理温度的乳液凝胶之间的打印精度不存在显著性差异,表明荷载虾青素的乳液凝胶结构相对稳定,变化较小。Zhang等^[50]对荷载虾青素的高内相乳液进行3D打印后也得到了类似的结果,进一步证实荷载虾青素的乳液凝胶具有良好的打印性能,可应用于3D打印中。这表明RCS热处理为40℃时,荷载虾青素的乳液凝胶在3D打印中表现出更优的性能,该结果与流变学测试结果保持一致。

3 结论

本研究阐明RCS经加热后可通过调控RCS-MP间疏水相互作用,显著影响复合乳液凝胶的流变特性与结构稳定性。研究发现热处理温度为40℃时RCS适度溶胀,与MP形成的乳液凝胶具有最佳的性能表现,使乳液凝胶呈现假塑性流体行为、高弹性及均匀粒径分布;而RCS热处理温度超过60℃时,流变性能下降。拉曼光谱与粒径分析共同验证疏水作用为凝胶网络形成的主驱动力,这一机制明显区别于传统化学交联或共价键稳定策略。RCS热处理温度为40℃的乳液凝胶作为食品级油墨,在荷载虾青素的乳液凝胶也能形成清晰的结构,进一步证实了经过RCS热处理的乳液凝胶兼具高打印精度与活性成分负载能力。此外膨胀的RCS颗粒嵌入凝胶网络有助于增强其刚性结构,为开发个性化3D打印营养食品提供新路径。本实验初步阐明了RCS热处理温度对乳液凝胶稳定性的影响及稳定机理,创新性地将RCS通过加热与MP结合形成一种食品级“油

墨”,为开发更丰富3D打印油墨以及将其应用于个性化健康产品提供了技术策略,进一步满足食品领域需求。但尚存在一些局限性,未来可结合分子动力学模拟解析高温下RCS构象变化机制,并验证该载体对多酚等活性成分的控释行为及复杂打印结构的长期稳定性。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 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.
- [2] WANG Chenxi, YAN Ruyu, LI Xiaojing, et al. Development of emulsion-based edible inks for 3D printing applications: Pickering emulsion gels[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 138: 108482.
- [3] ZHU Peineng, CHU Yifu, YANG Jingqi, et al. Thermally reversible emulsion gels and high internal phase emulsions based solely on pea protein for 3D printing[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 157: 110391.
- [4] LI Guohua, WANG Bo, LÜ Weiqiao, et al. Effect of induction mode on 3D printing characteristics of whey protein isolate emulsion gel[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 146: 109255.
- [5] XU Yuan, SUN Liping, ZHUANG Yongliang, et al. Protein-stabilized emulsion gels with improved emulsifying and gelling properties for the delivery of bioactive ingredients: A review[J]. Foods, 2023, 12(14): 2703.
- [6] 陈金玉, 胡方洋, 吉芷芮, 等. 豌豆抗性淀粉对肌原纤维蛋白乳液凝胶特性及蛋白质体外消化率的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 26-35. [CHEN Jinyu, HU Fangyang, JI Zhirui, et al. Effect of pea resistant starch on emulsion gel properties and *in vitro* digestibility of myofibrillar proteins[J]. Food Science, 2024, 45(24): 26-35.]
- [7] LIU Bo, ZHAO Yilin, LI Yufei, et al. Investigation of the structure, rheology and 3D printing characteristics of corn starch regulated by glycyrrhizic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 263(Pt 1): 130277.

- [8] ZHAO Xia, LI Dong, WANG Lijun, et al. Role of gelation temperature in rheological behavior and microstructure of high elastic starch-based emulsion-filled gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 135: 108208.
- [9] WANG Xixi, LI Yueshuang, ZHOU Ying, et al. Effect of resistant corn starch on the thermal gelling properties of chicken breast myosin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 681–687.
- [10] FELISBERTO M H F, GALVÃO M T E L, PICONE C S F, et al. Effect of prebiotic ingredients on the rheological properties and microstructure of reduced-sodium and low-fat meat emulsions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60(1): 148–155.
- [11] JAMANDRE W E, HATCH U, BOLIVAR R B, et al. Improving the supply chain of tilapia industry in the Philippines[J]. *International Institute of Fisheries Economics and Trade*, 2012.
- [12] FENG Zilan, HE Dongxue, LI Chuan, et al. 3D printed emulsion based on arginine-myofibrillar protein[J]. *Journal of Food Engineering*, 2024, 375: 112049.
- [13] 何冬雪, 冯紫蓝, 申铨日, 等. 分子动力学结合拉曼光谱评价乳液界面蛋白结构变化[J]. *食品科学*, 2024, 45(7): 87–95. [HE Dongxue, FENG Zilan, SHEN Xuanri, et al. Structural changes of interfacial proteins in emulsions evaluated by molecular dynamics combined with Raman spectroscopy[J]. *Food Science*, 2024, 45(7): 87–95.]
- [14] 杨婷婷, 任李顺, 陈光未, 等. 玉米醇溶蛋白负载植物甾醇纳米颗粒的制备及性能[J]. *食品科学*, 2023, 44(18): 40–48. [YANG Tingting, REN Lishun, CHEN Guangwei, et al. Preparation and properties of zein loaded phytosterol nanoparticles[J]. *Food Science*, 2023, 44(18): 40–48.]
- [15] 裴志胜. 基于肌原纤维蛋白/微凝胶的乳液凝胶体系制备机制、表征及应用[D]. 海口: 海南大学, 2023. [PEI Zhisheng. Preparation, mechanism, characterization, and application of myofibrillar protein/microgel-based emulsion gel system[D]. Haikou: Hainan University, 2023.]
- [16] ZHANG Shaobing, WANG Xiaohua, LI Xia, et al. Effects of tween 20 and transglutaminase modifications on the functional properties of peanut proteins[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2020, 97(1): 93–103.
- [17] YANG Fan, JIANG Dong, HU Qihui. *Citrus* fibers improve rheology of OSA starch-based high internal phase emulsion for 3D printed elderly foods[J]. *Food Research International*, 2024, 197: 115215.
- [18] 李爽. 热处理及淀粉添加对葵花分离蛋白结构与流变学性质的影响[D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2016: 21–45. [LI Shuang. Effect of thermal treatment and starch addition on structural and rheological properties of sunflower protein isolates[D]. Qiqihar: Qiqihar University, 2016: 21–45.]
- [19] XIE Xinjian, XU Zhonggang, YU Xin, et al. Liquid-in-liquid printing of 3D and mechanically tunable conductive hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4289.
- [20] TORRES O, TENA N M, MURRAY B, et al. Novel starch based emulsion gels and emulsion microgel particles: Design, structure and rheology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 178: 86–94.
- [21] BESSAIES-BEY H, BAUMANN R, SCHMITZ M, et al. Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 76: 98–106.
- [22] LIU Zhenbin, XING Xuebing, XU Dan, et al. Correlating rheology with 3D printing performance based on thermo-responsive κ -carrageenan/*Pleurotus ostreatus* protein with regard to interaction mechanism[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107813.
- [23] 李晓彤, 陈颖, 陈绵鸿, 等. 燕麦 β -葡聚糖与原花青素基负载姜黄素乳液凝胶的稳定性及消化特性[J]. *食品工业科技*, 2025, 46(10): 65–74. [LI Xiaotong, CHEN Ying, CHEN Mianhong, et al. Stability and digestion properties of curcumin-loaded emulsion gels fabricated by oat β -glucan and proanthocyanidins[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2025, 46(10): 65–74.]
- [24] ZHANG Shanshan, XIN Minghang, WANG Zhiyu, et al. Tiger nut oil-based oil gel: Preparation, characterization, and storage stability[J]. *Foods*, 2023, 12(22): 4087.
- [25] LIN Qianzhu, SHANG Mengshan, LI Xiaojing, 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.
- [26] RAMYA K A, KODAVATY J, DORISHETTY P, et al. Characterizing the yielding processes in pluronic-hyaluronic acid thermoreversible gelling systems using oscillatory rheology[J]. *Journal of Rheology*, 2019, 63(2): 215–228.
- [27] LIU Z B, BHANDARI B, PRAKASH S, et al. Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 413–424.
- [28] 邓帅, 赵明慧, 郝春雪, 等. 叶黄素乳液凝胶 3D 打印间隔多层结构的构建及释放特性研究[J]. *食品工业科技*, 2025, 46(3): 133–142. [DENG Shuai, ZHAO Minghui, HAO Chunxue, et al. Construction and release characteristics of 3D printed spaced multi-layer structure of lutein emulsion gel[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2025, 46(3): 133–142.]
- [29] WANG Zhiming, ZENG Jiarui, DENG Yuanyuan, et al. Regulating heat-induced fibrous whey protein-wheat starch composite emulsion gels as dysphagia food by preheating temperature: Insights from protein-starch interactions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 159: 110621.
- [30] ZHANG Yihan, HAN Menghan, GUO Qing. Understanding of formation, gastrointestinal breakdown, and application of whey protein emulsion gels: Insights from intermolecular interactions[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2024, 23(6): e70034.
- [31] WANG Yongquan, YAN Wenjia, JIA Xin, et al. Improving stability of gliadin-based Pickering emulsions by deamidation[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 271: 109773.
- [32] BERTON-CARABIN C C, SAGIS L, SCHROËN K. Formation, structure, and functionality of interfacial layers in food emulsions[J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2018, 9: 551–587.
- [33] DAI Hongjie, SUN Yi, FENG Xin, et al. Myofibrillar protein microgels stabilized high internal phase Pickering emulsions with heat-promoted stability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 138: 108474.
- [34] HUANG Wenyan, ZHU Di, FAN Yi, et al. Preparation of stable inverse emulsions of hydroxyethyl methacrylate and their stability evaluation by centrifugal coefficient[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 604: 125309.
- [35] 张兴, 杨玉玲, 马云, 等. pH 对肌原纤维蛋白及其热诱导凝胶非共价键作用力与结构的影响[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(3): 564–573. [ZHANG Xing, YANG Yuling, MA Yun, et al. Effects of pH on the non-covalent forces and structure of myofibrillar protein and heat induced gel[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2017, 50(3): 564–573.]
- [36] 周佳滢, 胡之恒, 黄佳茵, 等. 基于蛋白质结构和理化性质的鱼糜蛋白-油脂相互作用[J]. *食品科学*, 2023, 44(8): 55–61.

- [ZHOU Jiaying, HU Zhiheng, HUANG Jiayin, et al. Understanding surimi protein-lipid interaction based on protein structure and physicochemical properties[J]. Food Science, 2023, 44(8): 55-61.]
- [37] MI Hongbo, LIANG Shangyun, LI Zhenghan, et al. Effect of corn starch on the structure, physicochemical and gel properties of hairtail (*Trichiurus haumela*) myosin[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 56(6): 2843-2852.
- [38] LI Zhiyu, WANG Jianyi, ZHENG Baodong, et al. Impact of combined ultrasound-microwave treatment on structural and functional properties of golden threadfin bream (*Nemipterus virgatus*) myofibrillar proteins and hydrolysates[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 65: 105063.
- [39] 裴志胜, 冯紫蓝, 王会博, 等. 金鲳鱼肌原纤维蛋白乳液凝胶的制备及表征[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 201-208. [PEI Zhisheng, FENG Zilan, WANG Huibo, et al. Preparation and characterization of *Trachinotus ovatus* myofibrillar protein emulsion gel[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 201-208.]
- [40] WANG Peng, LI Yan, QU Yujiao, et al. Effects of heat treatment on physicochemical and microstructure properties of myofibrillar proteins combined with glucose and cellulose nanofibers[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132775.
- [41] 陈宇, 唐余莉, 刘晏好, 等. 黑枸杞花色苷提取物调控淀粉凝胶网络提升米发糕品质的研究[J]. 食品工业科技, 2026, 47(1): 120-128. [CHEN Yu, TANG Yuli, LIU Yanyu, et al. Quality improvement of steamed rice bread by regulating starch gel network with anthocyanin extracts from *Lycium ruthenicum* Murr[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(1): 120-128.]
- [42] PEI Zhisheng, WANG Huibo, XIA Guanghua, et al. Emulsion gel stabilized by tilapia myofibrillar protein: Application in lipid-enhanced surimi preparation[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134424.
- [43] INAN E E, BUYUKTUNCER Z. The effect of various cooking methods on resistant starch content of foods[J]. Nutrition & Food Science, 2017, 47(4): 522-533.
- [44] YIN Yexi, WANG Yue, FANG Qingqing, et al. Effects of pre-formulation and post-cooking method on the rheological and gelation properties of 3D printed chicken products[J]. Food Chemistry, 2024, 446: 138857.
- [45] 刘璐, 洪鹏志, 周春霞, 等. 不同种类淀粉对罗非鱼糜凝胶品质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 82-89. [LIU Lu, HONG Pengzhi, ZHOU Chunxia, et al. Effects of native and modified cassava starch on the quality of tilapia surimi gel[J]. Food Science, 2023, 44(6): 82-89.]
- [46] 杨耿涵, 韩瑜, 陶阳, 等. 明胶对鸡肉糜 3D 打印成型稳定性的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(12): 51-57. [YANG Genghan, HAN Yu, TAO Yang, et al. Effect of gelatin on the 3D printing forming stability of chicken meat paste[J]. Food Science, 2022, 43(12): 51-57.]
- [47] HUANG M S, ZHANG M, BHANDARI B. Assessing the 3D printing precision and texture properties of brown rice induced by infill levels and printing variables[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(7): 1185-1196.
- [48] ZHANG Xiao, CHEN Dan, ZHAO Zhe, et al. Rheological and textural properties of emulsion-filled gel based on enzymatically hydrolyzed rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 126: 107463.
- [49] MI Hongbo, LIANG Shangyun, CHEN Jingxin, et al. Effect of starch-based emulsion with different amylose content on the gel properties of *Nemipterus virgatus* surimi[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129183.
- [50] ZHANG L J, ZAKY A A, ZHOU C F, et al. High internal phase Pickering emulsion stabilized by sea bass protein microgel particles: Food 3D printing application[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131: 107744.