

東海大學食品科學系碩士班

Master of Food Science

Tunghai University

食品科技組

Food Technology Section

高甲氧基果膠基質作為 3D 列印食品材料及其印製參數

**Study on High Methoxyl Pectin Based Matrix for 3D
Printed Food and its Printing Parameters**

吳承彥

Chan-Yang, Wu

指導教授：邱致穎 博士

Advisor: Jhih-ying Ciou, Ph.D.

中華民國一百零八年五月

May, 2019

摘要

食品 3D 列印技術是現今最熱門的技術之一，主要是將食品材料經由 3D 列印機印製出具有立體結構之食品。故本研究以高甲氧基果膠做為基質，使用 3D 列印技術印製果膠軟糖。探討 10 - 16 % (w/v) 不同濃度之果膠溶液對於 3D 列印印製果膠軟糖之影響。結果顯示不同果膠濃度成型之軟糖其水活性皆低於一般微生物可生長之水活性，高於 12 % 果膠添加量其水分含量皆低於 25 %。流變性質結果顯示，各添加量之果膠軟糖，其黏度均隨著剪切速率的增加而減少，表示皆為剪切稀化之流體對於材料能較易擠出；其中添加 14 % (w/v) 之果膠軟糖，有較佳的儲存模量與損失模量，且在印製成品上，並沒有明顯的結構塌陷，保持較良好的目標圖型與圖形成型高度。列印機參數結果顯示，在噴頭高度 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s、印製層高 1.5 mm、噴頭移動速度 10 mm/s 及噴頭直徑 2 mm，印製成品並沒有明顯的結構塌陷，且保持較良好的目標圖型與印製圖型之成型高度。物性分析上，14 % (w/v) 果膠有較佳的內聚性與彈性，比起其他果膠濃度有較好的軟糖性質。保存性分析上，儲存 0 ~ 2 day 時軟糖之成型高度有顯著下降，接續儲存第 3 ~ 6 day 軟糖之成型高度皆無顯著差異。水活性也與儲存之成型高度近相同，至第 4 day 後皆無顯著差異。綜合以上結果擠出 3D 列印軟糖用之 14 % (w/v) 果膠，在合適的列印機參數條件之下，能印製出較精細的目標圖型且可達到目標成型高度。

關鍵字: 高甲氧基果膠、3D 列印、流變分析、3D 列印機參數

Abstract

3D food printing technology is one of the most popular technologies now today, which main purpose is to print food materials with a three-dimensional structure through a 3D printing machine. In this experiment, high methoxyl pectin was used as substrate, pectin jelly candy was printed by using 3D printing technology. Investigate the effects different concentrations of pectin solution of 10-16 % (w/v) on the printing of pectin jelly candy by 3D printing. The results showed that the water activity of the pectin jelly candy in different pectin concentrations were lower than that of the general microbial growth, which water content was less than 25 % when pectin was added more than 12 % (w/v). The rheological property results showed that the viscosity of each pectin jelly candy decreased when the shear rate increased, where shear thinning fluid were indicated by means of the material could be extruded easily. Pectin jelly candy with 14 % (w/v) had better storage modulus and loss modulus, was no obvious structural collapse on the printed product that; Maintaining a good target pattern and graphic height. Printer parameters of nozzle height of 1.5 mm, the extrusion rate of 0.030 cm³/s, the printed layer height is 1.5 mm, nozzle moving speed of 10 mm/s, and the nozzle diameter of 2 mm, showed no obvious structural collapse while maintaining good target pattern and pattern height. In physical property analysis, 14 % (w/v) pectin jelly candy showed better cohesiveness and springiness, than the other. For preservation analysis, pectin jelly candy stored 0 to 2 days showed a significant decrease in height, whereas no significant difference showed between 3 to 6 days. The water activity showed same trend with the height of stored pectin jelly candy, where no significant difference after the fourth day. In conclusion, when 14 % (w/v) pectin jelly candy, appropriate printer parameter conditions were used, a finer pattern and; target product height could be printed.

Keyword: High methoxyl pectin, 3D printing, Rheological Properties, 3D Printer parameters

謝誌

學生承彥在東海完成碩士學位，在實驗室期間，承蒙了指導教授邱致穎博士平時給予在實驗上的指導。謝謝老師在我實驗遇到挫折時，給予很多的協助，讓我在實驗失敗中能盡快找到最適當的解決方法。在碩士班期間我也學到了很多關於實驗以外的事情，覺得受益良多。

感謝口試委員江文德博士、中興大學蔡碩文博士、海洋科技大學張祐維博士，對於論文文稿指點錯誤及修正，也提供了許多意見，讓學生的論文能更加完整，特此感謝。

在碩士班期間，感謝洪敏純助教、楊育豪學長與游佳茵學姐，給予實驗與生活上許多的指導與幫助。感謝佳茵學姐的男友喜仙教導我如何操作 3D 列印機的程式碼，讓我能順利將實驗完成。感謝實驗室的同學琮霖、如紘、映臣與佳臻給予實驗上的協助。感謝學弟妹可莉、辰祐、伶依、筱晴與文豪於實驗上的幫助。感謝其他實驗室的同學文彥、銀丹、仲雯與恆毅給予實驗上許多幫助。最後感謝我的父親，總是在任何事情上給予我許多的鼓勵與支持讓我能順利完成學業。

吳承彥誌於
東海大學食品科學系研究所
中華民國一百零八年五月

目錄

	頁次
1. 前言.....	8
2. 文獻回顧.....	10
2.1 3D 列印技術.....	10
2.1.1 軟材料層積.....	11
2.1.2 熱熔融層積.....	11
2.1.3 噴墨層積.....	11
2.1.4 選擇性熱風燒結.....	14
2.1.5 選擇性雷射燒結.....	14
2.2 3D 列印技術之食品應用.....	18
2.2.1 應用於 3D 列印食品之機型.....	18
2.2.2 3D 列印之食品材料限制.....	19
2.2.3 合適的 3D 列印用食品材料.....	22
2.2.4 3D 列印印製食品之印製參數.....	22
2.3 3D 列印用之食品材料.....	23
2.3.1 果膠.....	23
2.3.1.1 果膠的種類與分子結構.....	23
2.3.1.2 酯化度.....	25
2.3.1.3 果膠之提取.....	25
2.3.1.4 高甲氧基果膠之凝膠.....	27
2.4 軟糖.....	27
2.5 食品流變學之應用.....	28
2.5.1 各種流變流體性質.....	30

2.5.2 果膠之流變	31
3. 材料方法	35
3.1 材料及儀器設備	35
3.1.1 材料	35
3.1.2 實驗設備	35
3.2 實驗架構	36
3.3 實驗方法	37
3.3.1 果膠軟糖製作流程	37
3.4 3D 食品列印機	37
3.4.1 列印機之印製參數	37
3.4.1.1 不同果膠濃度印製成品之高度	37
3.4.1.2 不同噴頭高度印製成品之高度	40
3.4.1.3 不同印製層高度印製成品之高度	40
3.4.1.4 不同噴頭移動速度印製成品之高度	40
3.4.1.5 不同噴頭直徑印製成品之高度	41
3.4.1.6 不同擠出速率印製成品之高度	41
3.5 果膠軟糖流變之測定	41
3.6 質地測定	42
3.7 水分測定	44
3.8 水活性測定	44
3.9 保存性分析	44
3.9.1 水活性	44
3.9.2 儲存高度變化	44
3.10 統計分析	45
4. 結果與討論	46

4.1 列印機改機與零件整合	46
4.1.1 固定裝料筒之 3D 印製零件設計	46
4.1.2 擠出系統之 3D 印製零件設計	46
4.2 果膠軟糖之流變行為	52
4.2.1 果膠軟糖黏度分析	52
4.2.2 震盪掃描分析	52
4.3 果膠軟糖之列印機參數	59
4.3.1 不同果膠濃度印製果膠軟糖對印製成品之影響	59
4.3.2 不同噴頭高度印製果膠軟糖	61
4.3.3 不同擠出速率印製果膠軟糖	66
4.3.4 不同印製層高度印製果膠軟糖	69
4.3.5 不同噴頭移動速度印製果膠軟糖	69
4.3.6 不同噴頭直徑印製果膠軟糖	71
4.4 果膠軟糖之質地測定	79
4.5 果膠軟糖水分含量與水活性測定	79
4.6 保存性試驗	82
4.6.1 果膠軟糖儲存高度變化	82
4.6.2 果膠軟糖儲存水活性變化	82
5. 結論	86
6. 參考文獻	87

表目錄

	頁次
表 2-1、食品 3D 列印技術之應用	20
表 2-2、各種提取果膠來源	26
表 3-1、步進馬達規格	39
表 3-2、流變儀參數設定	43
表 4-1、果膠濃度、噴頭高度、擠出速率印製果膠軟糖之成型高度 ...	68
表 4-2、不同噴頭直徑印製果膠軟糖第一層之成型高度	76
表 4-3、印製層高、噴頭移動速度、噴頭孔徑印製果膠軟糖之成型高度	77
表 4-4、不同果膠濃度質地測定	80
表 4-5、不同果膠濃度水活性與水分含量測定	81
表 4-6、果膠軟糖儲存性試驗之高度變化	84
表 4-7、果膠軟糖儲存性試驗之水活性測定	85

圖目錄

	頁次
圖 2-1、材料擠出之不同擠出機制.....	12
圖 2-2、熱熔融層積技術.....	13
圖 2-3、噴墨層積技術.....	15
圖 2-4、選擇性熱風燒結技術.....	16
圖 2-5、選擇性雷射燒結技術.....	17
圖 2-6、食品 3D 列印機之機型.....	21
圖 2-7、果膠分子結構.....	24
圖 2-8、各種流體之剪切速率與剪切應力關係圖.....	32
圖 2-9、果膠黏度與剪切速率關係圖.....	33
圖 2-10、果膠之剪切應力與剪切速率關係圖.....	34
圖 3-1、實驗架構.....	36
圖 3-2、D-Force 列印機.....	38
圖 4-1、食品 3D 列印機整體圖.....	47
圖 4-2、固定塑膠針筒之注射筒座.....	48
圖 4-3、固定注射筒座之螺母.....	49
圖 4-4、連接步進馬達與塑膠注射筒.....	50
圖 4-5、連接螺桿與活塞.....	51
圖 4-6、不同果膠濃度之視黏度與剪切速率分析圖.....	53
圖 4-7、不同果膠濃度之剪切應力與剪切速率分析圖.....	54
圖 4-8、不同果膠濃度之貯存模量分析圖.....	56
圖 4-9、不同果膠濃度之損失模量分析圖.....	57
圖 4-10、不同果膠濃度之損耗正切分析圖.....	58
圖 4-11、不同果膠濃度印製空心正方體成形圖.....	60

圖 4-12、不同果膠濃度印製星星造型之果膠軟糖成型圖	62
圖 4-13、不同果膠濃度印製愛心造型之果膠軟糖成型圖	63
圖 4-14、不同噴頭高度印製果膠軟糖第一層成型圖	64
圖 4-15、不同噴頭高度印製果膠軟糖成型圖	65
圖 4-16、不同擠出速率印製果膠軟糖成型圖	67
圖 4-17、不同印製層高印製果膠軟糖成型圖	70
圖 4-18、不同噴頭移動速度印製果膠軟糖成型圖	73
圖 4-19、不同噴頭直徑印製果膠軟糖第一層成型圖	74
圖 4-20、不同噴頭直徑印製果膠軟糖成型圖	75
圖 4-21、不同噴頭直徑之 3D 列印印製噴頭	78
圖 4-22、果膠軟糖儲存性試驗圖	83



1. 前言

3D 列印技術近年來吸引了許多行業的目光，也被譽為新一代工業革命，在未來是個值得重視的製造技術。3D 列印是一個能簡單製作符合自己興趣的產品，製作出客製化之商品且具有實用性，積層製造技術(Additive Manufacturing ; AM)為大家熟知的 3D 列印技術，主要是將 2D 之圖型轉變成 3D 立體模型，將材料以平面的圖層反覆堆疊成型，直到完成出 3D 立體物件。此技術可以製作出較為精細的產品，但在生產速度方面還是無法與傳統的製造相比，故常被應用在原型產品的製作或是利用在少量多樣的打樣市場中。

積層製造技術是被應用最廣泛的技術，不論是在生物醫學上的應用或是建築業上的應用，漸漸地可以看到成果。3D 列印也應用到食品市場中，已經有許多列印食品材料的機台問世，目前已經有許多的列印機漸漸的被開發出來，但是還是能有許多改良的空間。食品 3D 列印機可以製作出不同造型的產品，但同時必須兼顧成品是否合乎消費者之口味。目前 3D 列印技術已被應用在醣類、巧克力、麵粉等產品上(Godoi *et al.*, 2016)。

適用於 3D 列印之食品材料，必須具有能以液態或熔融態方式擠出，且擠出後能快速凝固成型並具有足夠的結構支撐強度，故受限於

本身食材的各特性限制之外，亦須考慮到材料的濃度與出料型態等。

同時機器的印製參數設定出料速度、噴頭高度、噴頭移動速度、擠出筒之孔徑等條件，對於印製成品的精細度與完整度，有著很大的影響 (Hao *et al.*, 2010a)。

果膠在特定之條件下可以形成凝膠態，有穩固的結構強度，對於製作出 3D 立體結構而言，是非常重要的關鍵。故本實驗將探討利用高甲氧基果膠，應用於 3D 列印機上，評估材料流體之性質，是否對於在出料時能較容易從出料筒擠出，以及最終產品的結構完整性與列印機的印製參數等，印製出符合 3D 圖型之軟糖。

2. 文獻回顧

2.1 3D 列印技術

3D 列印技術是將平面的圖型，印製成具有立體形狀之 3D 物體，屬於「加法製造」與傳統的「減法製作」截然不同。此種製造技術原理是將食品原料層層的堆積，也被稱為積層製造技術，對於列印出較為複雜的幾何形狀、精緻紋理和訂製營養的 3D 食品具有高度的潛力。食品材料經由擠出層層堆積，並利用列印機的 X、Y、Z 三軸運動，印製出理想之 3D 物體。此技術可以應用在生產過程較為複雜的訂製產品，不需要使用勞動密集的機器與價格昂貴的模具(Yang *et al.*, 2017)。

在 3D 列印食品應用上依材料的不同印製原理大不相同，在液體原料上 AM 區分為軟材料層積(Soft-Materials Extrusion ; SME)、熱熔融層積(Fused Deposition Modeling ; FDM)和噴墨層積(Ink Jet Printing ; IJP)；粉末原料主要為燒結法分別為選擇性熱風燒結(Selective hot air sintering and melting ; SHASAM)與選擇性雷射燒結(Selective Laser Sintering ; SLS) (Bhandari *et al.*, 2016)。以下分別對不同原理之 3D 成型技術作介紹。

2.1.1 軟材料層積

其原理是利用不同的機械驅動推進方式(活塞擠出、空氣壓力擠出、螺旋擠出)使得材料通過擠出頭如圖 2-1，並層積在列印平台上之指定位置，反覆印製推疊出目標之 3D 物體。在 AM 中，SME 已應用在許多食品材料中。Periard *et al.*, (2007)，在室溫下採用 SME 擠壓技術印刷蛋糕糖霜和加工奶酪。

2.1.2 熱熔融層積

原理是將原料加熱，擠壓在列印平台上，因擠出量較少，故噴嘴附近之溫度持續保持於原料熔點以下，即可在極短時間內固化，再經由重複原料層積堆疊至印製出目標 3D 之物體。目前 FDM 技術較常用的原料為巧克力，因為它具有較好的熔化與結構保持性，印製出較理想之 3D 圖型，如圖 2-2(Sun *et al.*, 2018)

2.1.3 噴墨層積

IPJ 列印技術的關鍵在其為列印頭之噴嘴區分為加熱頭或是壓電頭，將需要層積的食品材料以微細液滴大小之形狀，並反覆堆積成 3D 物體。噴墨加熱型原理是在噴頭前端加熱，使產生可將原料形成液滴的壓力，進而將原料噴出列印。噴墨壓電

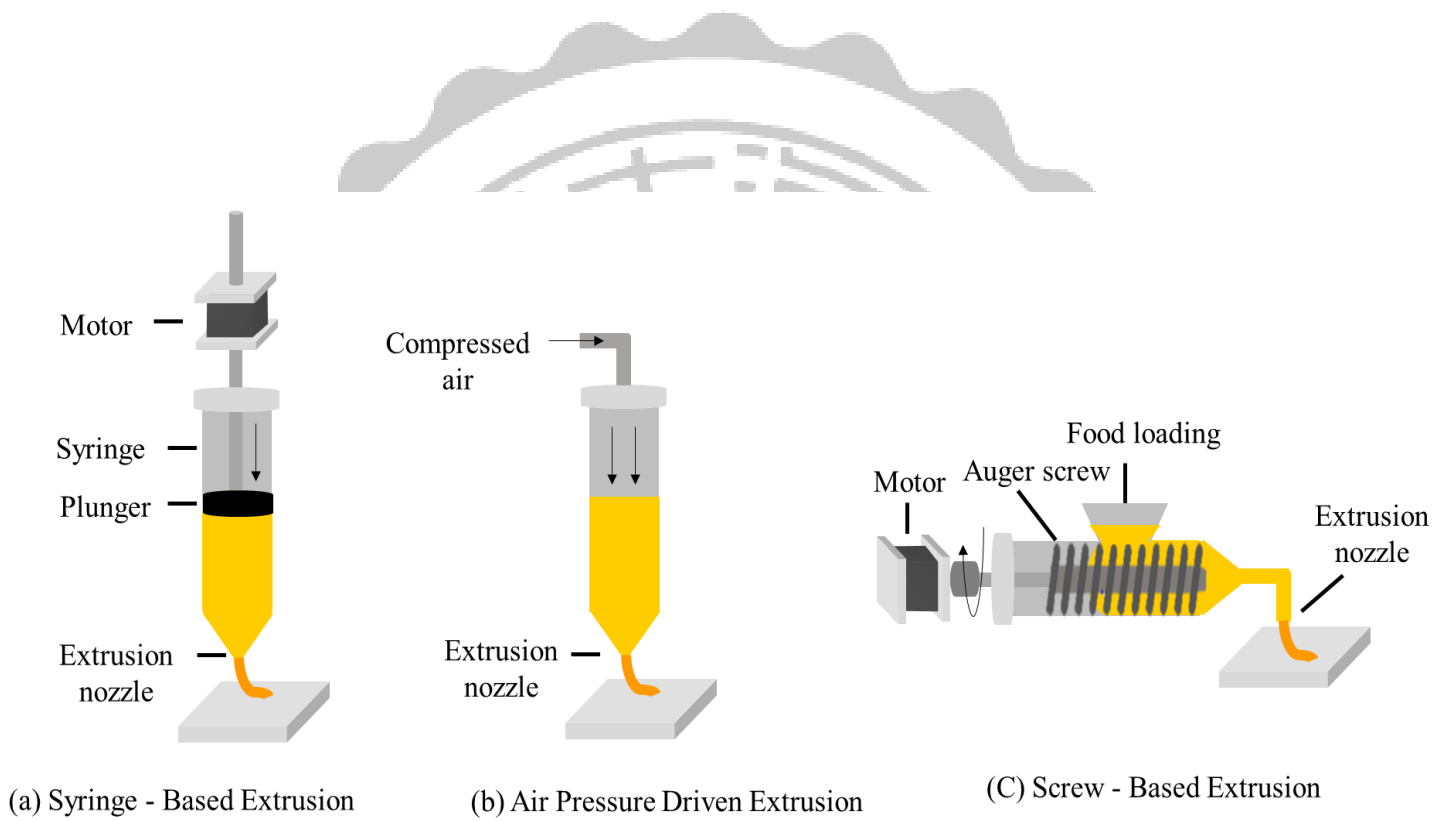


圖 2-1、材料擠出之不同擠出機制
 Figure. 2-1. Different extrusion mechanisms for raw material extrusion

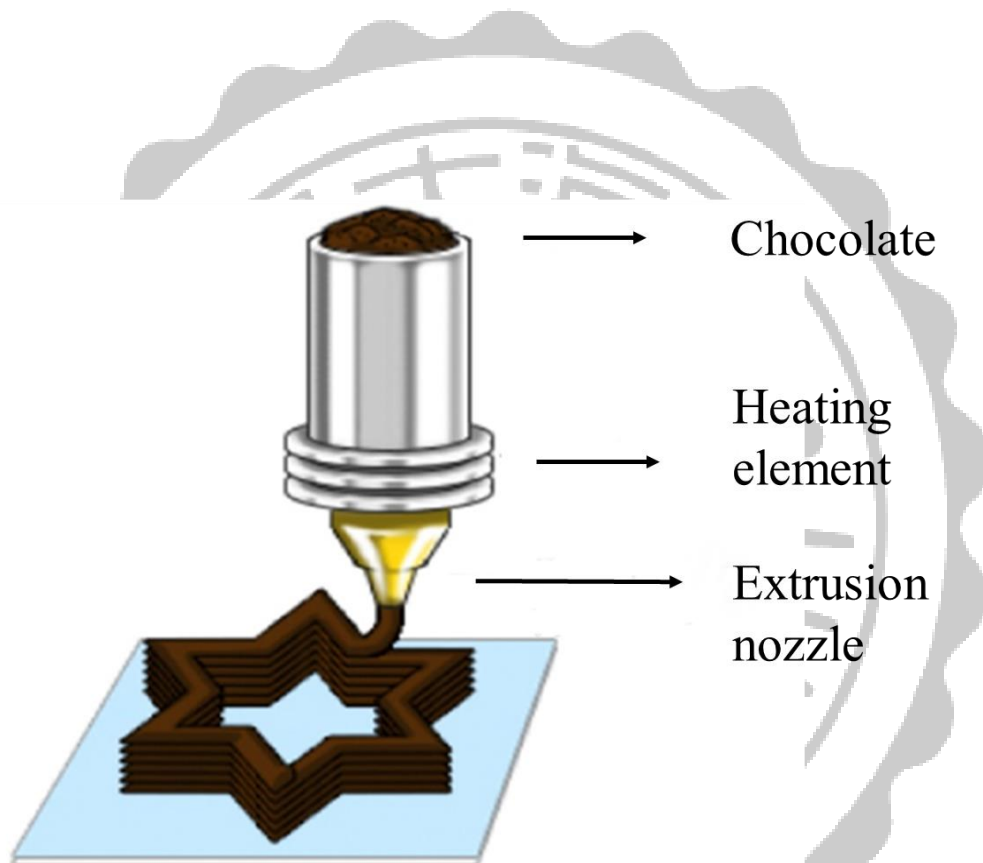


圖 2-2、熱熔融層積技術

Figure. 2-2. Fused Deposition Modeling (Sun *et al.*, 2018)

型為噴頭前端有壓電晶體，使產生聲波以均勻間隔將液體分離成液滴。壓電材料會引起原料形狀的迅速變化，進而產生噴射液滴所需的壓力(Murphy and Atala, 2014)，如圖 2-3(Sun *et al.*, 2015)。

2.1.4 選擇性熱風燒結

熱風燒結主要是應用粉末形式之原料，利用低速的熱空氣選擇性地在食品粉床上融合粉末，從熔融粉末中建構出平面的圖形，此時粉床高度略微下降並持續建構第二層圖型，反覆建構出具有立體形狀的 3D 物體，如圖 2-4 (Sun *et al.*, 2015)。

2.1.5 選擇性雷射燒結

此方法與熱風燒結類似，主要是應用於粉體的食品，與熱風燒結之差別主要融合粉末的方式是以雷射光產生熱能，進而融合粉狀原料，使得粉床之顆粒粉末融合在一起，重複該過程直到印製出 3D 物體。選擇性雷射燒結成形之關鍵，除了材料特性之外與加工條件(雷射光之類型、功率、點直徑等)都直接影響製作物體的精緻度(Shirazi *et al.*, 2015)。此方法可應用於包含不同食物材料成分的多層食品，如圖 2-5。

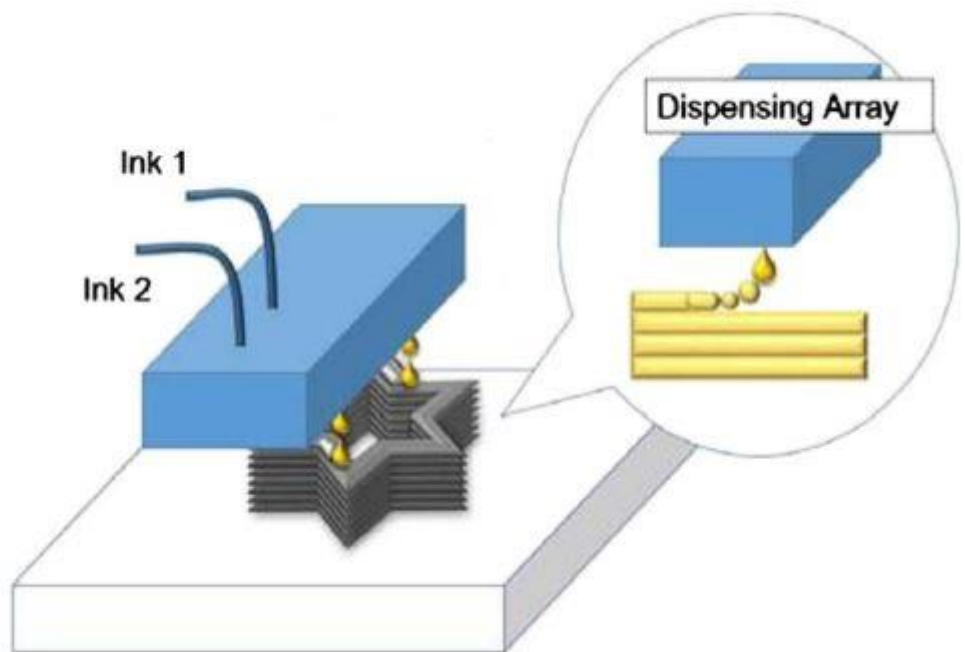


圖 2-3、噴墨層積技術

Figure. 2-3. Ink Jet Printing (Sun *et al.*, 2015)

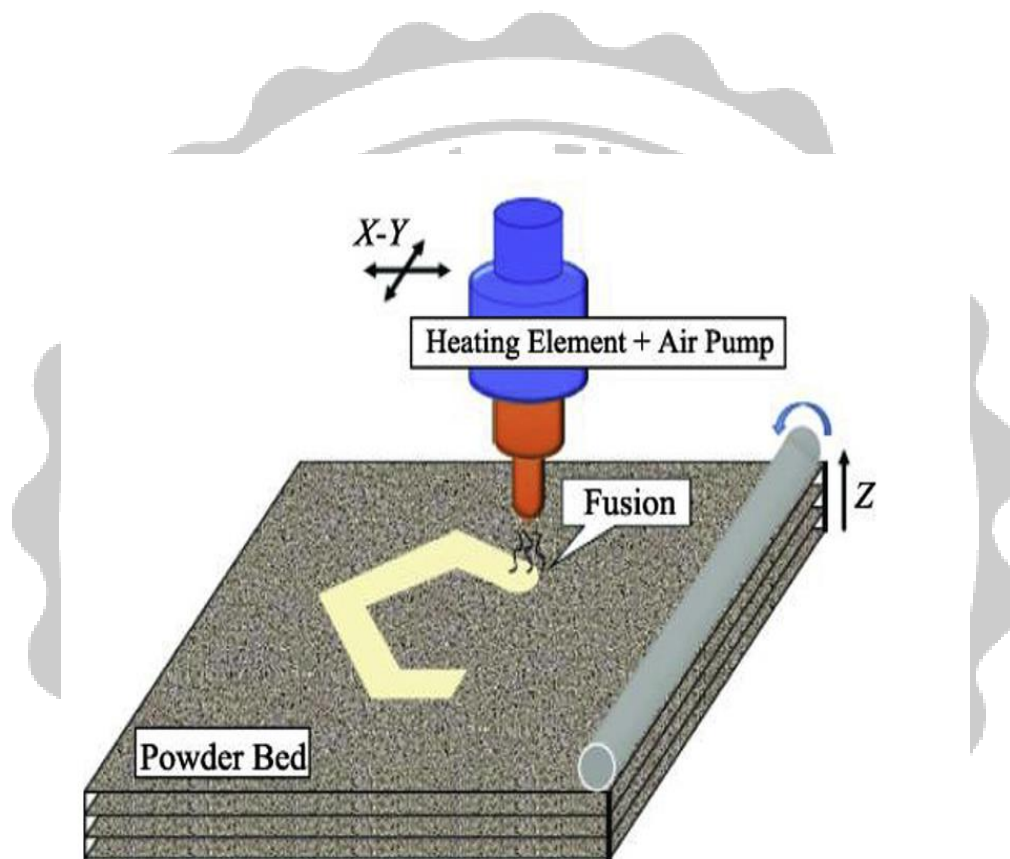


圖 2-4、選擇性熱風燒結技術

Figure. 2-4. Selective Hot Air Sintering and Melting (Sun *et al.*, 2015)

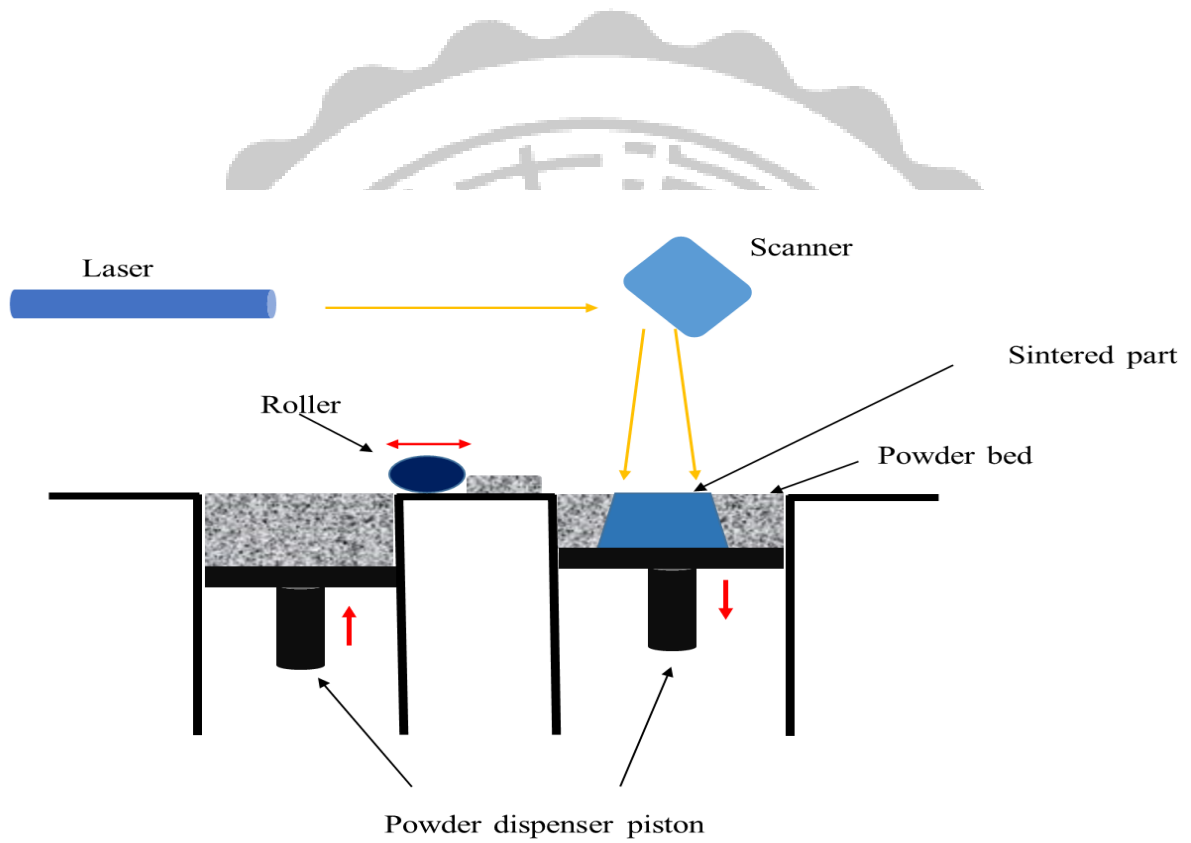


圖 2-5、選擇性雷射燒結技術
Figure. 2-5. Selective Laser Sintering

2.2 3D 列印技術之食品應用

3D 列印之 AM 最初被發明用於建立材料，如金屬、陶瓷與聚合物，主要是進一步完成較複雜的零件製造，此技術也在近幾年被應用在食品業。可固化的食品材料，在製作 3D 列印物體具有高度的吸引力，故 3D 列印在食品行業中有著重大的創新性。將所想要的食品材料放入 3D 列印機中，並利用電腦繪圖繪製出理想之圖型，便能印製出可食用的 3D 立體結構的食品，可以解決在烹調時較為麻煩的步驟。除此之外也可以添加機能性食品材料針對不同的消費者，印製出客製化的產品。使用 3D 列印技術之各種類型食品應用，如表 2-1。

2.2.1 應用於 3D 列印食品之機型

3D 列印食品使用的是多軸平台之機型，主要可以分為四種 Cartesian、Delta、Polar、Scara 機型，如圖 2-6。

Cartesian 機型，如圖 2-6 A，分別具有做上下左右與前後的 XYZ 軸，此機型有沿著 Z 軸移動之方形平台，是許多第一代的食物列印機較為廣為使用之機型，因此機型設計較為簡單更易維護與 XYZ 軸之校準 (Sun *et al.*, 2018)。

Delta 機型，如圖 2-6 B，機台形狀會類似三角形之配置，

在印製噴頭部分是以三個可以移動之支撐臂，以三角形的方式懸掛在空中。此機型之配置組件數量較少，因此可以減少維護的機械成本(Sun *et al.*, 2018)。

Polar 機型，如圖 2-6 C，此機型印製平台為圓形之旋轉台，可以印製出較為精細之圓形結構，具有較小的印製誤差，可以在較小的空間印製出較為大體積之物體(Sun *et al.*, 2018)。

Scara 機型，如圖 2-6 D，機型設計類似於機械手臂方式設計，主要是以 XY 平面移動方式的機械手臂與沿著 Z 軸移動的附加組件(Sun *et al.*, 2018)。

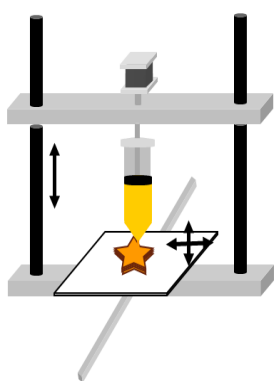
2.2.2 3D 列印之食品材料限制

3D 列印食品大部分都是採用層積的方式印製成型，故材料的選擇上，必須為可以層層堆疊的食品材料特性。材料擠出時必須為假塑性流體狀態，對於擠出能較容易從注射筒中擠出，並在擠出後材料需要具有較好的支撐結構強度，以利於物體的形成。選擇作為 3D 列印之食品材料須具備流體的剪切稀化性質與較強的材料支撐性，使材料較易從注射筒擠出與快速固化等特性。

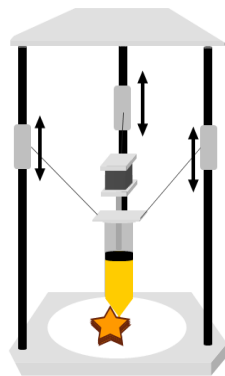
表 2-1、食品 3D 列印技術之應用

Table 2-1. List of 3D printing techniques applied for food design.

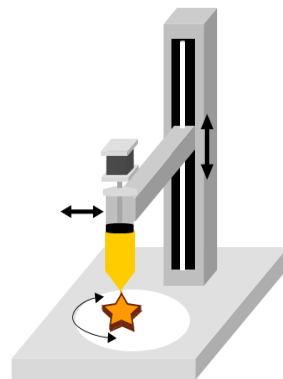
種類	印製方式	接著方式	應用	文獻
液體				
軟材料	擠壓層積	材料流變性質	麵團、肉泥、	Chang <i>et al.</i> ,2014 ; Lipton <i>et al.</i> ,2010 ;
熱熔融	擠壓層積	冷凝固	巧克力、糖	Hao <i>et al .</i> , 2010b ; Schaal , 2007
噴墨	擠壓層積	材料流變性質	巧克力	Grood, 2011
粉末				
熱風燒結	粉末熔融接著	燒結融化	糖	Diaz <i>et al.</i> , 2014
雷射燒結	粉末熔融接著	燒結融化	糖	CandyFab , 2006



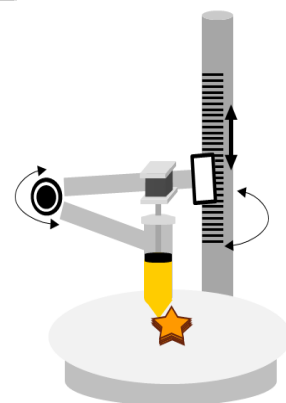
(A) Cartesian



(B) Delta



(C) Polar



(D) Scara

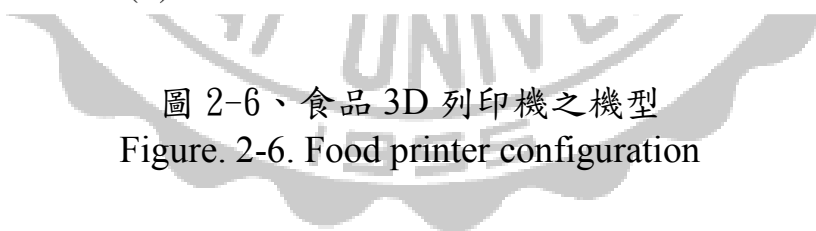


圖 2-6、食品 3D 列印機之機型
Figure. 2-6. Food printer configuration

2.2.3 合適的 3D 列印用食品材料

3D 列印食品材料主要成分包括水分、醣類、蛋白質和脂質等，依照各種不同的成分各有不同的加工特性，故配方也對於最終產品的物化性質有極大的影響，尤其是對於 3D 列印更是影響甚大，各種食品的材料配方間接影響最後印製物體結構強度及材料是否容易從注射筒擠出等，故材料為影響 3D 列印印製成品的關鍵因素之一。

2.2.4 3D 列印印製食品之印製參數

在食品印製中，印製層結構需要足夠的剛性與強度來支撐自身的重量與後續印製的重量，而不會在層層堆疊中有明顯的變形或形狀改變。而印製層的厚度與最終產品的精細度主要是由 3D 列印機的擠出速度、噴嘴直徑、噴嘴高度與噴頭的移動速度所決定的，這些參數對於印製出完美的 3D 列印物體是其重要的因素。

相同的擠出速度，在較快的噴頭移動速度可能會導致形狀的變形，如較緩慢的移動速度可能導致材料的積聚，進而增加印製層的厚度而導致重量的增加使形狀塌陷變形。Hao *et al.*, (2010b) 文獻中指出，噴嘴直徑、噴嘴高度、噴嘴移動速度，是

影響印製巧克力幾何圖型的關鍵因素之一。

2.3 3D 列印用之食品材料

2.3.1 果膠

2.3.1.1 果膠的種類與分子結構

果膠存在於高等植物中，為植物的果、根、莖及葉等植物細胞間質的重要成分之一，是細胞壁和中膠層的主要成分，所以在含水量大的水果及嫩葉中果膠含量最為豐富。在植物細胞中具有完整且複雜的立體結構，如圖 2-7 所示。果膠是一種多以半乳糖醛酸為主幹鏈的共價連接酸性多糖大分子聚合物，由 D-半乳糖醛酸構成的 α -1,4 糖苷鍵連成的(詹，2004)，結構中的聚半乳糖醛酸直鏈占總果膠約 65%、鼠李糖約 20~35%、微量 L-阿拉伯糖及 D-木糖(Leclere L *et al.* , 2013)。

果膠具有凝膠、乳化、增稠、穩定等功能，同時具有一定生理活性，且對高血壓、高血脂等慢性病有一定療效，被廣泛應用於食品、醫療、化工等行業(Chan *et al.* , 2017)。果膠常被使用做為乳化劑、凝膠劑、穩定劑與增稠劑等(Codex Alimentarius, 2015)。蘋果渣一直都是果膠主要來源，但近年來柑橘皮的使用量不斷增加(Brejnolt, 2009)，目前

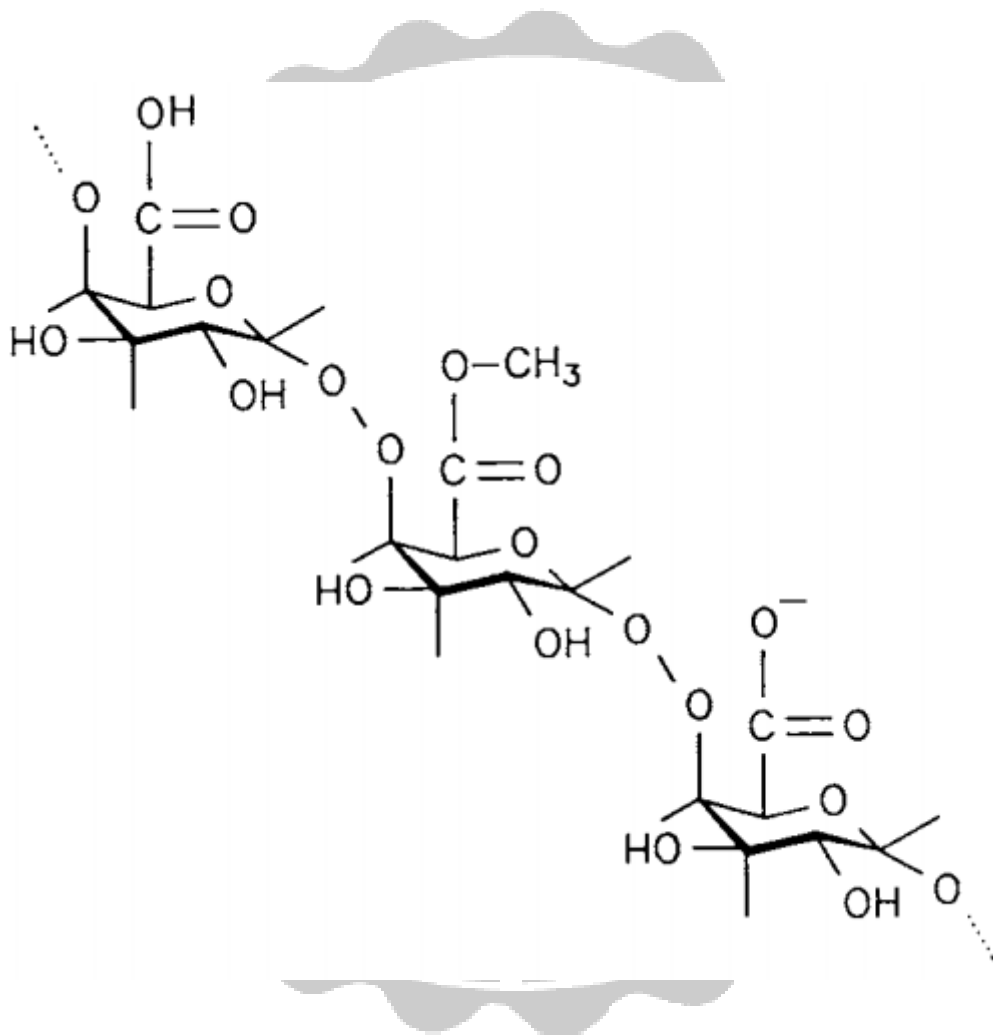


圖 2-7、果膠分子結構

Figure. 2-7. Pectin molecular structure (Oakenfull, 1991)

商業用途之果膠主要來自於柑橘其中占了 85.5 %、14 % 為蘋果及 0.5 % 甜菜(Ciriminna *et al.*, 2015)。其他果膠來源與果膠含量如表 2-2。

2.3.1.2 酯化度(Degree of esterification, DE)

果膠之酯化度(degree of esterification, DE)被定義為分子中酯化的半乳糖醛酸與全數的半乳糖醛酸之百分比(Sriamonsak, 2003)。DE 在 50 % 以上，被認定為高甲氧基果膠(high methoxyl pectin; HMP)；50 % 以下者，則為低甲氧基果膠(low-methoxyl pectin; LMP)(Carr, 1996)。

2.3.1.3 果膠之提取

果膠可以透過水、緩衝液、螯合劑、酸或鹼提取。當上述順序連續使用時，這些不同化學試劑可以選擇性從相同的起始材料中提取具有不同溶解度的果膠(Yapo, 2009)。酸通常是產量最高的提取劑(Yapo, 2009)。在商業上，無機酸被用來提取果膠，就產量而言成本較為便宜較率更高，常用的無機酸包括鹽酸、硝酸與硫酸等(Iglesias & Lozano, 2004; Silva & Rao, 2006)。

表 2-2、各種提取果膠來源

Table 2-2. Various extraction sources of pectin

果膠來源	果膠含量(%)	文獻
蘋果渣	4.60-20.92	Min <i>et al.</i> ,2011
柑橘皮	10.90-24.80	Kaya <i>et al.</i> ,2014 Koubala <i>et al.</i> ,2008
甜菜漿	4.10-24.96	Yapo <i>et al.</i> ,2007
香蕉皮	2.40-21.70	Oliveira <i>et al.</i> ,2018
可可粉外殼	3.38-12.60	Chan and Choo,2013
榴槤外皮	2.10-10.30	Wai,Alkarkhi,and Easa,2010
番茄皮	14.90-83.50	Grassino <i>et al.</i> ,2016
西瓜皮	13.01-25.79	Prakash Maran <i>et al.</i> ,2014

(Young *et al.*, 2017)

2.3.1.4 高甲氧基果膠之凝膠

果膠凝膠是聚合物分子鏈的三維網絡結構形成，將溶劑與溶質捕捉在鏈中。凝膠化所需的條件與凝膠的性質最終取決於分子結構，保持分子間作用力以及聚合物分子膠鏈 (Axelos & Thibault, 1991)。在果膠特性中最重要的作用是凝膠性，HMP 溶液其可溶固形物超過 60 %、pH 值介於 2.8 ~ 3.2 之間，將導致果膠質與糖形成三維空間之網狀凝膠結構，這種反應是不可逆的，形成凝膠之後無法再藉由加熱，回復到溶液狀態。高蔗糖濃度使果膠分子發生脫水作用，果膠分子因而可以緊密靠近，產生分子間氫鍵作用而凝膠 (Chan, 2017)。Guimarães *et al.*, (2009) 也報導 HMP 會產生較高的黏度，主要是這些疏水作用的增加。

pH 值是 HMP 凝膠的重要因子。果膠之羧基解離會產生負電荷，使得分子之間有相斥作用。降低 pH 值可使羧基質子化，減少果膠鏈之間的靜電排斥 (Thakur *et al.*, 1997)。

2.4 軟糖

軟糖是眾多糖果產品中其中的一種，其質地主要是利用各種膠體凝膠而成，如高甲氧基果膠、明膠與澱粉，其甜味主要是蔗

糖、葡萄糖等。而根據台灣優良食品發展協會(Taiwan Quality Food Association; TQF)之糖果工廠專則對於糖果之定義可以分為硬糖、半軟糖、軟糖、巧克力、口香糖、錠粒糖。

1. 硬糖定義為將糖類基質熬煮至水分含量 6% 以內之硬質軟糖，主要口味分為水果糖、奶油糖、清涼糖等。
2. 半軟糖定義為將糖類基質熬煮至水分含量 6% 至 15% 之糖果，其硬度因水分含量及組織結構等而有差異。
3. 軟糖定義為利用各種食用膠或澱粉等膠凝特性，熬煮至水分含量其水分含量 16% 至 25% 糖液凝結成軟凍狀(Jelly)。主要有果膠軟糖、明膠軟糖等

2.5 食品流變學之應用

流變學主要是研究在外力作用下物體的變形與流動，主要是研究於流體、軟固體以及某些條件下固體可以流動之情形。以下兩者為流變學測定之關鍵，應力(stress)(單位面積之作用力)和應變(strain)(單位長度之變形)，兩者皆為直接相關性。應力(σ)是作用力之量測，可被定義為材料受外力作用時，內部產生抵抗之內力，而單位面積所受之內力即為應力。一般應力可以分為正向應力(normal stress)與剪切應力(shear stress)兩大類。當作用力與作用

面互相垂直之應力，稱為正向應力，如壓力和拉力。當作用力與作用面互相平行之應力，稱為剪切應力。應變定義為材料受力作用時，單位長度或單位體積產生之變形量。而在流變學上主要是以剪切應變(shear strain)來進行探討，剪切應變可被定義當材料受側向力作用時產生的側向變型，為單位長度產生之側向變型量。在流變學的流體部分，主要為探討剪切應力、剪切應變、剪切速率(shear rate)、黏度(viscosity)之關係，而材料為半固體則是以探討彈性(elastic)與黏性(viscosity)之關係(蔡等，2002；劉，2005)。

理想流體的表現方式，是以牛頓定律來表現，可稱牛頓流體；(Newtonian Fluids)，其應力與應變呈現直線之線性關係。在食品中，除了水的流體性質與牛頓流體相近外，許多的液體黏度會隨著剪切應力和剪切應變而有所改變，另稱為非牛頓流體(Non-Newtonian Fluids)，此流體黏度以視黏度(apparent viscosity； η)表示。多醣具有高親水性之特點，故多醣具有增稠與凝膠等物理性質，故可以利用流變來進行探討。多醣之流變性質與本身的分子結構、分子量大小、顆粒型態，以及受到外部因素如酸鹼度、溫度、離子等皆有相關。流體性質的不同可以由剪應力與剪切速率之比值判定，剪應力為施予流體的外力、剪切速率為流體變形之速度，當兩者比值恆定時為牛頓流體，反之為非牛頓流體，而大

部分之食品飲料與多醣溶液為非牛頓流體。

2.5.1 各種流變流體性質

各種流體之關係圖是指流體在流動中所承受的剪應力之剪切率相互關係，主要是將剪切應力與剪切速率製作出可以測定出此流體物理特性之圖表。從圖表中，可以透過線性的關係觀察出牛頓流體、賓漢流體(Bingham)、剪切稀化(shear thinning)流體與剪切稠化(shear thickening)流體，如圖 2-8 所示。

(1)牛頓流體(Newtonian fluid):指應力與應變成正比的流體，當液體受到不同的力，此流體的黏度不會受到改變，此類最常見之流體如水。

(2)賓漢流體(Bingham):流體呈靜止狀態，當應力大於屈服應力(yield stress)時，流體會發生流動或結構崩潰等現象，此類較常見之流體如牙膏或油漆等。

(3)假塑性流體(Pseudoplastic fluid):此流體的剪切應力與剪切速率的比例常數並不固定，當剪切速率增加時，視黏度則會降低，此時流體會呈現剪切稀化的現象；在食品中大多數皆屬於此種流體，如果汁(Barbosa *et al.*,1983)、低脂蛋黃醬(Peressini *et al.*,1998)。

(4)膨脹流體(dilatant fluid):此流體的剪切速率增加時，視黏度也會增加，具有剪切稠化(shear thickening)現象發生，剪切稀化流體之特性相反。

2.5.2 果膠之流變

稀釋的果膠溶液含有均勻分散的果膠分子，這些分子太遠而不能彼此相互作用，因此液體的剪切速率模式隨著水分子比例增加而改變(Guimarães, Coelho Júnior, & Garcia Rojas, 2009)。果膠溶液黏度隨著果膠濃度增加而增加(Nascimento *et al.*, 2016)，如圖 2-9。果膠從牛頓流體轉變為剪切稀化行為，主要取決於實際所用果膠的分子量 (Chan *et al.*, 2017)。隨著濃度增加導致剪切稀化的行為，即為隨著剪切速率增加而黏度降低的情況發生，(Nascimento *et al.*, 2016)。有許多研究報導觀察到假塑性隨著果膠濃度增加而增加(Muhammad *et al.*, 2014, Sato, Oliveira & Cunha, 2008, Sousa *et al.*, 2015)。果膠溶液的剪切應力與剪切速率之間可以觀察到線性關係，表示為牛頓行為，如圖 2-10。

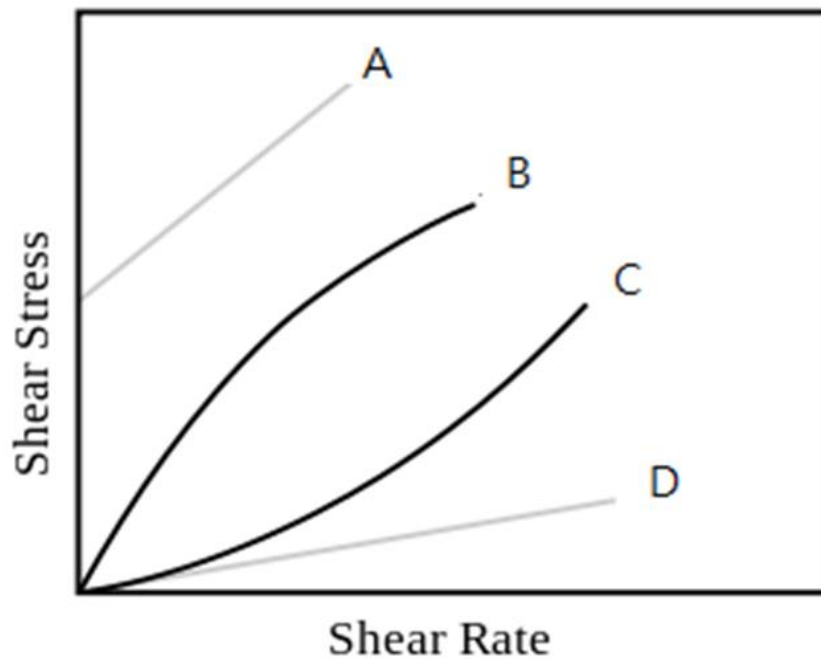


圖 2-8、各種流體之剪切速率與剪切應力關係圖

(A:賓漢流體、B:假塑性流體、C:膨脹流體、D:牛頓流體)

Figure. 2-8. Relationship between shear rate and shear stress of various fluids(Steffe,1996)

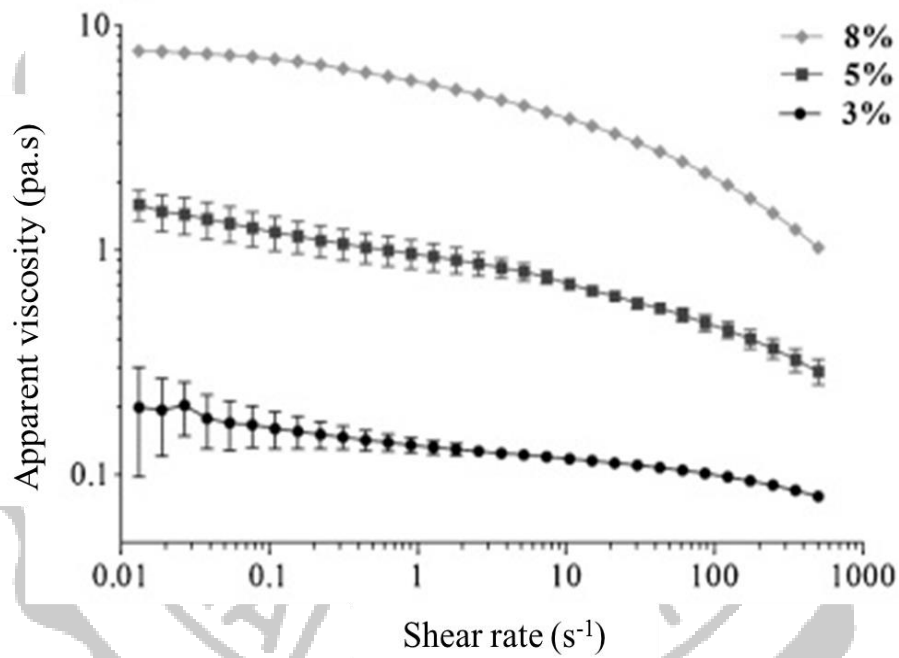


圖 2-9、果膠黏度與剪切速率關係圖

Figure. 2-9. Relationship between shear rate and viscosity of pectin (Nascimento *et al.*, 2016)

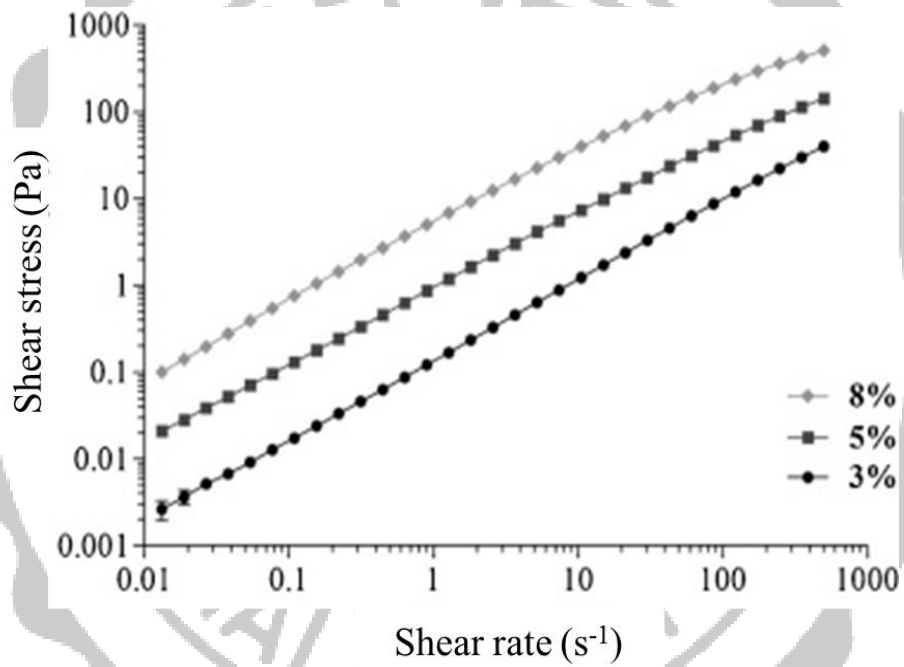


圖 2-10、果膠之剪切應力與剪切速率關係圖

Figure. 2-10. Relationship between shear rate and shear stress of pectin (Nascimento *et al.*,2016)

3. 材料方法

3.1 材料及儀器設備

3.1.1 材料

1. 高甲氧基果膠 (購自振芳股份有限公司，台北，台灣)
2. 檸檬酸 (購自振芳股份有限公司，台北，台灣)
3. 精緻細砂糖 (購自台灣糖業股份有限公司，虎尾，台灣)
4. 葡萄糖 (購自台灣糖業股份有限公司，虎尾，台灣)

3.1.2 實驗設備

1. 電磁加熱攪拌機 (HMS-102 型，FARGO 公司)
2. 3D 列印機 (D-Force，V2-300 型，光子國際，台灣)
3. TPA 質地分析儀 (CT3 Texture-Analyzer 型，Brookfield 公司，USA)
4. 流變分析儀 (MCR92 型，Anton Paar 公司，奧地利)
5. 電子天平 (S/NO：4003007 型，頤樺科技股份有限公司，台灣)
6. 水活性測定儀 (Decagon Devices AL 1494，美國)
7. 氣流循環式烘箱 (FD23，BINDER，德國)

3.2 實驗架構

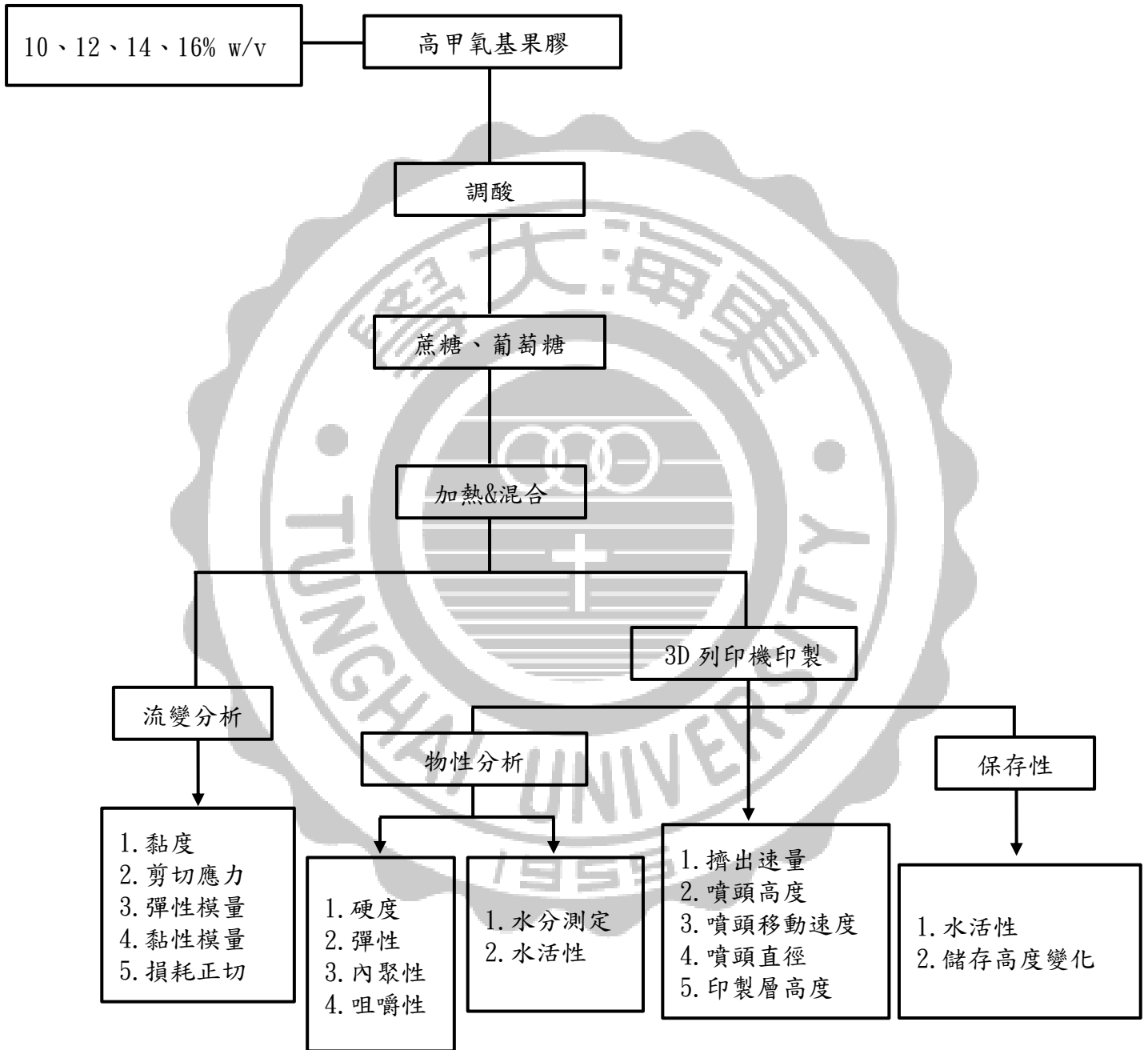


圖 3-1、實驗架構

Fig. 3-1. Experimental architecture

3.3 實驗方法

3.3.1 果膠軟糖製作流程

1. 秤量所需果膠粉、葡萄糖、蔗糖、檸檬酸
2. 將檸檬酸倒入裝有 50 ml 蒸餾水之燒杯中，在磁石攪拌器中加熱至沸騰
3. 依序加入蔗糖、果膠、葡萄糖 (pH 值控制於 3.0)
4. 再進行加熱攪拌，至完全溶解沒有果膠粉之粉塊出現

3.4 3D 食品列印機

果膠軟糖的印製，是以 D-Force 列印機擠壓在成形平台上，再經由 XYZ 軸的移動，進行重複加工堆疊至 3D 物體成型。故將半液體狀的果膠溶液，進行擠壓成型。

本研究的機台是依據 Delta 機型的 D-Force 列印機進行修改，如圖 3-2。將原本工業級之加熱噴頭改成可裝入食品材料之針筒結構，以 NEMA 17 步進馬達(規格如表 3-1)推動果膠溶液，並使用 3D 物件來固定針筒結構，進而增加印製時的穩定性。

3.4.1 列印機之印製參數

3.4.1.1 不同果膠濃度印製成品之高度

配置四種不同比例之果膠溶液分別為 10、12、14 及 16 % (w/v)，將其果膠溶液裝入 3D 列印機入料筒裡，印製長、寬、高為 2 cm 的空心正方體，並以游標卡尺測量空心正方體高度任意三點，取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。設計印製圖型皆以 123D Design 設計軟體，

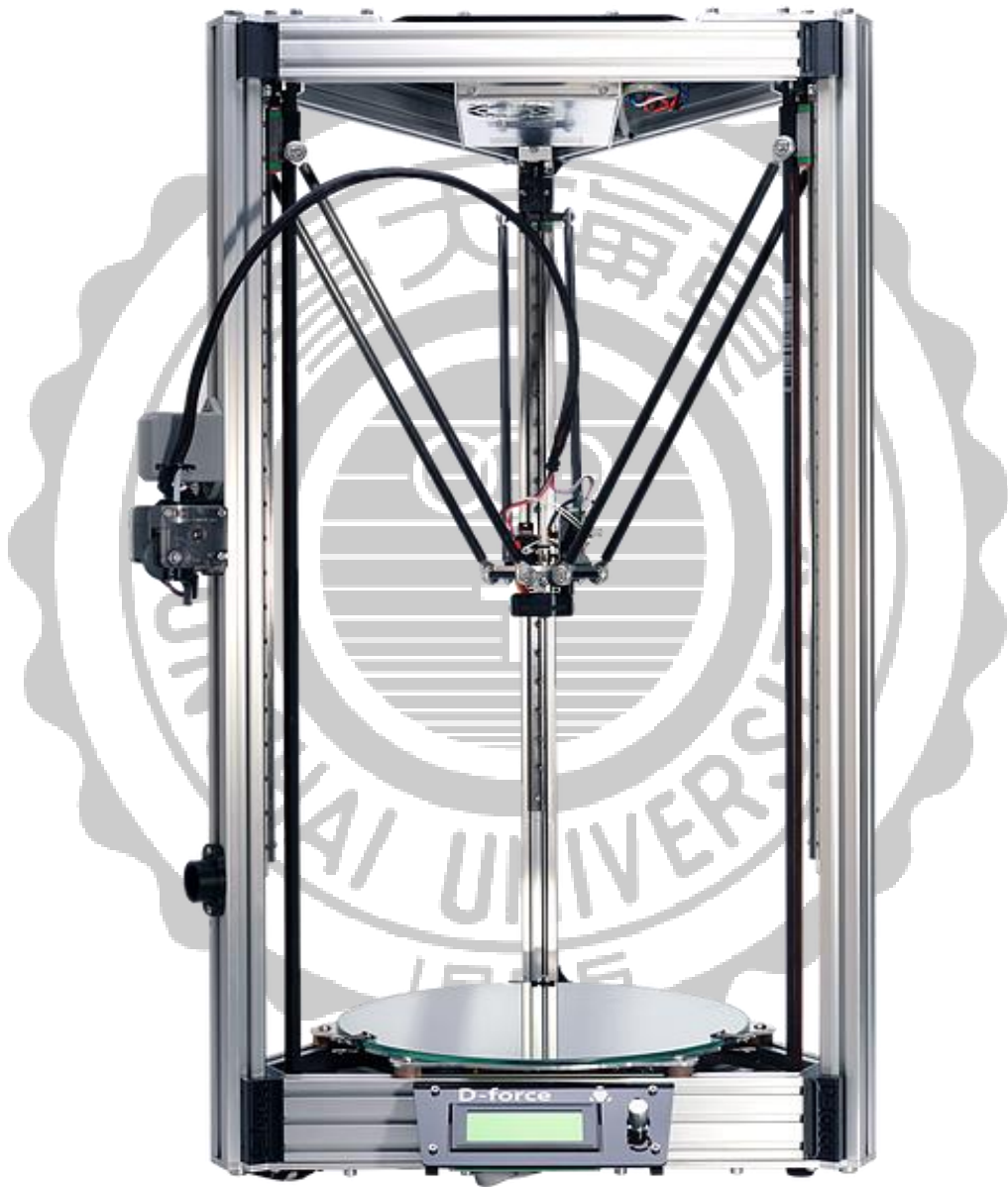


圖 3-2、D-Force 列印機
Figure. 3-2. D-Force printer

表 3-1、步進馬達規格

Table 3-1. Stepper motors specification

規格	數值
型號	NEMA 17
線圈	2 相 4 線
步進角	1.8°
軸心	5 mm
靜力距	5.2 kg.cm

設計空心正方體、實心星星與心型圖型。

3.4.1.2 不同噴頭高度印製成品之高度

噴頭高度(h_c)為擠出噴頭尖端與印製床之間的距離，對擠出物的幾何形狀影響甚大(Attalla *et al.*, 2016)。最佳噴頭高度可以用以下公式計算(Wang and Shaw, 2005):

$$h_c = V_d / v_n \times D_n$$

V_d 為材料之擠出量(cm^3/s)， v_n 為噴頭之移動速度(mm/s)， D_n 為噴頭之直徑。

利用四種不同的噴頭高度，分別為 0.5、1.5、2、3 mm，印製第一層印製層與長、寬、高皆 2 cm 的空心正方體，並以游標卡尺測量正方體任意三點之高度，取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。

3.4.1.3 不同印製層高度印製成品之高度

印製層高度為列印噴頭在每一層所擠出的擠出料高度。本實驗使用 1、1.5、2、2.5 mm 不同的印製層高度進行印製長、寬、高為 2 cm 的空心正方體，並以游標卡尺測量空心正方體任意三點之高度，取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。

3.4.1.4 不同噴頭移動速度印製成品之高度

噴頭移動速度為印製物體時，所移動的速度。本實驗使用 5、10、15、20 mm/s 不同的移動速度進行印製長、寬、高為 2 cm 的空心正方體，並以游標卡尺測量正方體高度任意三點，

取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。

3.4.1.5 不同噴頭直徑印製成品之高度

噴頭直徑為印製噴頭出孔的寬度。利用 3D 列印機印製四種不同直徑的噴頭，分別為 1.5、2、2.5、3 mm 的寬度，印製長、寬、高為 2 cm 空心正方體，並以游標卡尺測量正方體任意三點之高度，取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。

3.4.1.6 不同擠出速率印製成品之高度

擠出速率為每單位時間內所能擠出材料的擠出量。以四種不同的擠出速率，分別為 0.016、0.030、0.045、0.056 cm³/s，印製長、寬、高為 2 cm 的空心正方體，以游標卡尺測量正方體任意三點之高度，取平均數據為空心正方體高度，每種條件配方進行三重複。擠出速率計算方法是以圓筒注射器計算圓柱總體積，並以每秒時間內算出流出體積。

3.5 果膠軟糖流變之測定

配置 10、12、14、16 % (w/v) 不同之果膠濃度，於旋轉流變儀 (MCR92, Anton Paar) 測定，配以平行板探頭 (直徑為 25 mm)，間距設定為 1 mm。並將不同濃度之果膠溶液，進行黏度測定分析。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

η 為視黏度 (Pa·s)， σ 為剪切應力 (Pa)， $\dot{\gamma}$ 為剪切速率 (1/s)

測定貯存模量(storage modulus ; G')、損失模量(loss modulus ; G'')與損耗正切(tangent delta ; $\tan\delta$)由低應變 0.1 %至高應變 10 %，測得果膠之線性黏彈性範圍在於 5 %間。樣品之黏度測定與震盪分析條件於表 3-1，測定皆為三重複。

3.6 質地測定

本實驗以 3D 列印機印製不同濃度 10、12、14、16 % (w/v) 之實心愛心果膠軟糖進行質地分析，並以質地剖面分析(Texture Profile Analysis, TPA)。軟糖測試時使用探頭為 TA10 的圓柱探頭(直徑 12.7 mm、長 35 mm)，依設定偵測形變量 50%、速度 1mm/s 與力閥(force threshold) 5 g 作用 TPA 試驗。樣品分別測定 3 次。如圖 3-2 測試樣品中所產生的力與時間之關係，其中硬度(Hardness)為壓迫樣品所需的最大力；內聚性(Cohesiveness)為定義第一壓縮與第二壓縮正受力面積的比值，如果凝聚較佳樣品可以表示樣品結構的內部抵抗力較強；咀嚼性(Chewiness)表示咀嚼吞嚥一個具有彈性的樣品所需的能量，計算為：硬度 \times 內聚性 \times 彈性；彈性(Springiness)為第二次壓縮檢測樣品恢復高度和第一次壓縮變形量的比值，可以定義食物在第一咬結束與第二口開始之間可以恢復的高度。

表 3-2、流變儀參數設定

Table 3-2. Rheometer parameters

流變儀參數項目	參數設定
剪切速率	1 - 300 1/s
形變量	5 %
震盪轉速	0.1-10 rad/s
測定溫度	25 °C

3.7 水分測定

將樣品 W_0 g 放入 105°C 烘箱中進行乾燥，並於乾燥至樣品恆重 W_1 為止，並依以下公式計算水分含量。本實驗進行三重複。

$$\text{水分含量(\%)} = \frac{\text{樣品重量}(W_0) - \text{乾燥後恆重之樣品重}(W_1)}{\text{樣品重量}(W_0)} \times 100$$

3.8 水活性測定

將 3D 列印機所印製 10、12、14、16 % (w/v) 之果膠濃度軟糖，分別將其樣品以水活性分析儀測定水活性，並於 25°C 下測定。樣品皆為三重複。

3.9 保存性分析

3.9.1 水活性

將 3D 列印機所印製的 14 % (w/v) 之果膠濃度軟糖分別進行水活性測定，將測定樣品放置於密閉的塑膠盒中，在室溫下放置連續 6 天，樣品數據皆為三重複。

3.9.2 儲存高度變化

將 3D 列印機所印製 14% (w/v) 果膠軟糖，且長、寬、高為 2 公分的空心正方體。在室溫環境下保存 6 天，並測定 0 至 6 天的正方體高度，以正方體任意三點用游標卡尺測量高度，取平

均數據為空心正方體高度，樣品皆為三重複。

$$\text{高度變化率(\%)} = [(H_2 - H_1) / H_1] \times 100\%$$

H_1 : 儲藏前樣品之高度

H_2 : 儲藏後樣品之高度

3.10 統計分析

各項數據以統計分析系統 SAS 套裝軟體進行統計的差異性分析，並以 Duncan's 多變異法(multiple range test)探討各樣品之間的顯著差異性。



4. 結果與討論

4.1 列印機改機與零件整合

食品 3D 列印機系統主要分為三大部分為 (1) 裝載食品材料之注射筒 (2) 材料擠出之推動系統 (3) 可移動之 X-Y-Z 定位系統。故本實驗將工業級 3D 列印機進行改機，將原本塑性線材進料方式拆卸，以塑膠注射筒做為進料筒，使用步進馬達推動螺桿進而推動活塞施加壓力於材料上做為擠出方式，其整體原理與一般 3D 列印之材料擠出成型法相似，但本實驗並沒有加入可控溫裝置。食品列印機整體圖，如圖 4-1

4.1.1 固定裝料筒之 3D 印製零件設計

為了將塑膠針筒固定於列印機的固定座，故以電腦繪圖軟體 123D Design 設計注射筒座，並利用 3D 列印機印製固定零件，如圖 4-2。要將注射筒座，穩固於固定座上，故設計螺母栓緊注射筒座，使塑膠針筒牢固不會在印製過程中晃動，如圖 4-3。

4.1.2 擠出系統之 3D 印製零件設計

擠料方式是以步進馬達推動螺桿進而推動活塞施加壓力於材料上，使材料能順利擠出；故需將步進馬達與注射筒連接，以及螺桿與活塞連接處，皆以 123D Design 設計並印製出 3D 立體物件，如圖 4-4、4-5。

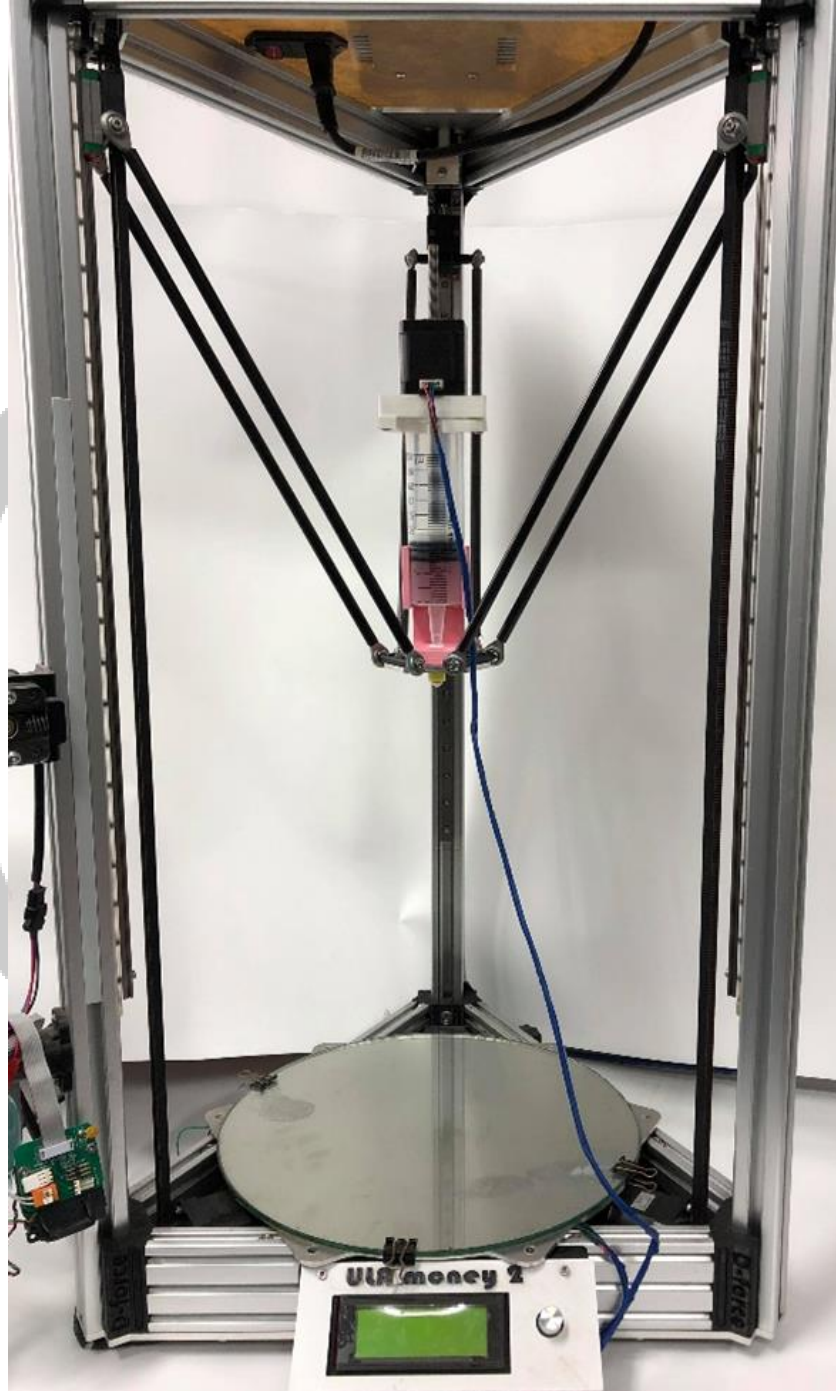


圖 4-1、食品 3D 列印機整體圖
Figure. 4-1. Food 3D printer

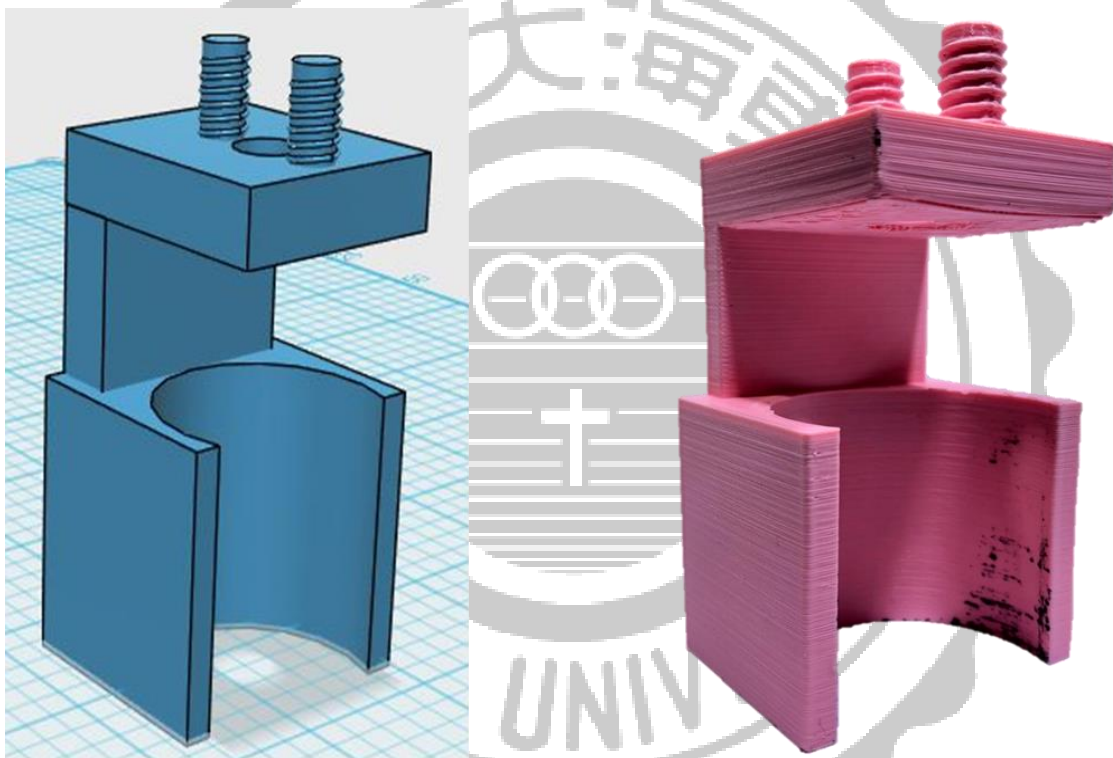


圖 4-2、固定塑膠針筒之注射筒座

Figure. 4-2. Injection cylinder holder of fixed plastic syringe

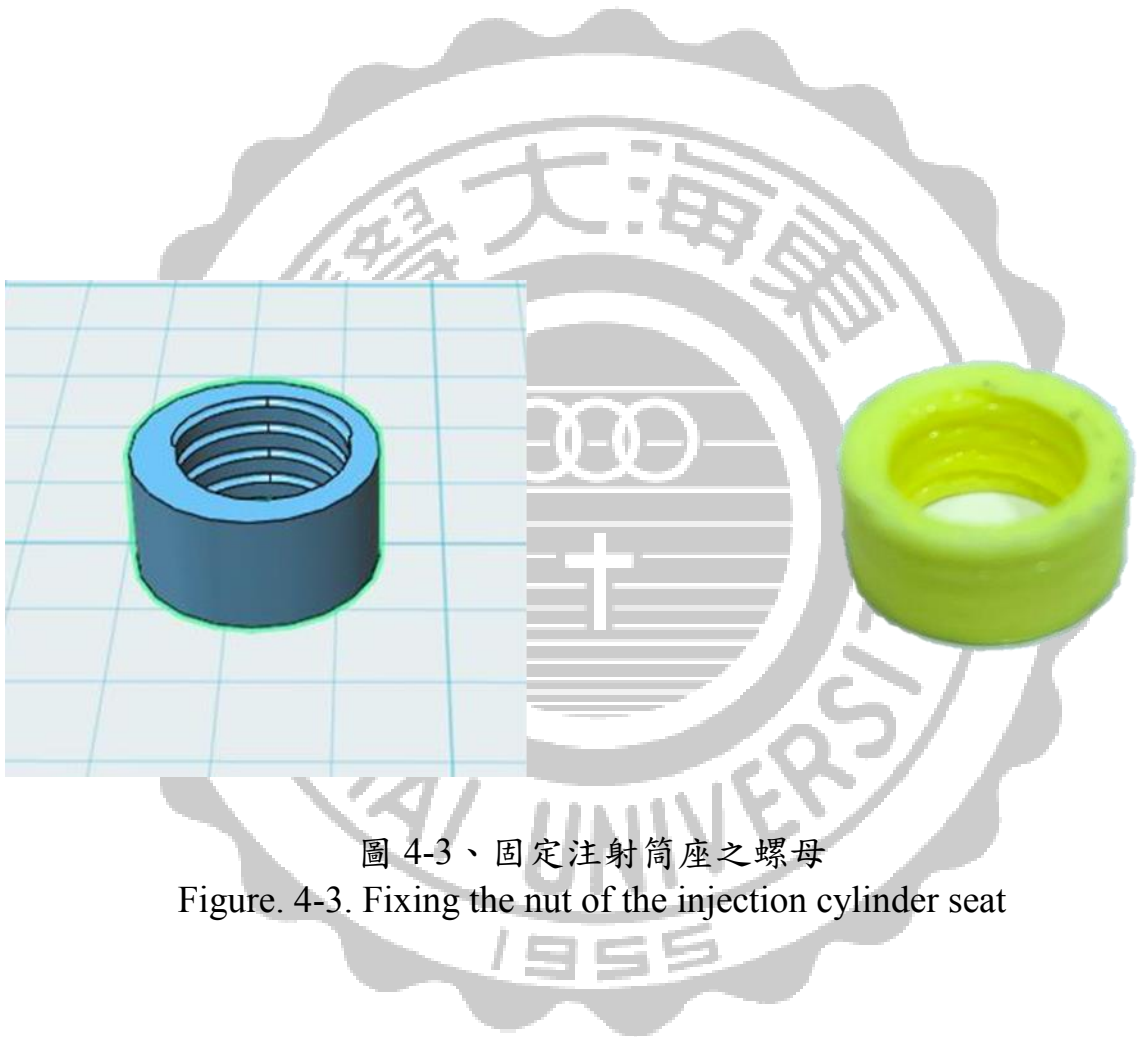


圖 4-3、固定注射筒座之螺母
Figure. 4-3. Fixing the nut of the injection cylinder seat

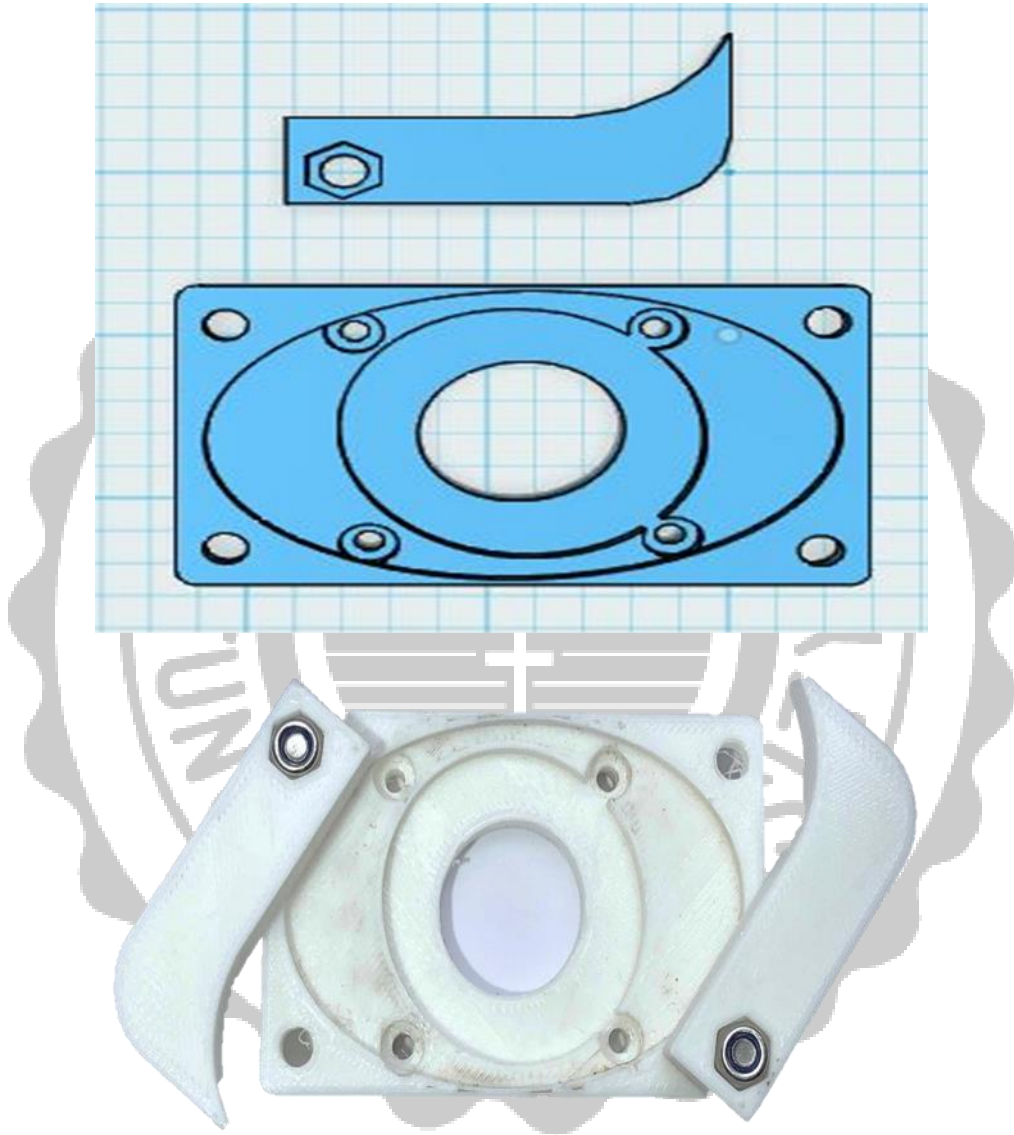


圖 4-4、連接步進馬達與塑膠注射筒
Figure. 4-4. Connecting stepper motors with plastic injection cylinders

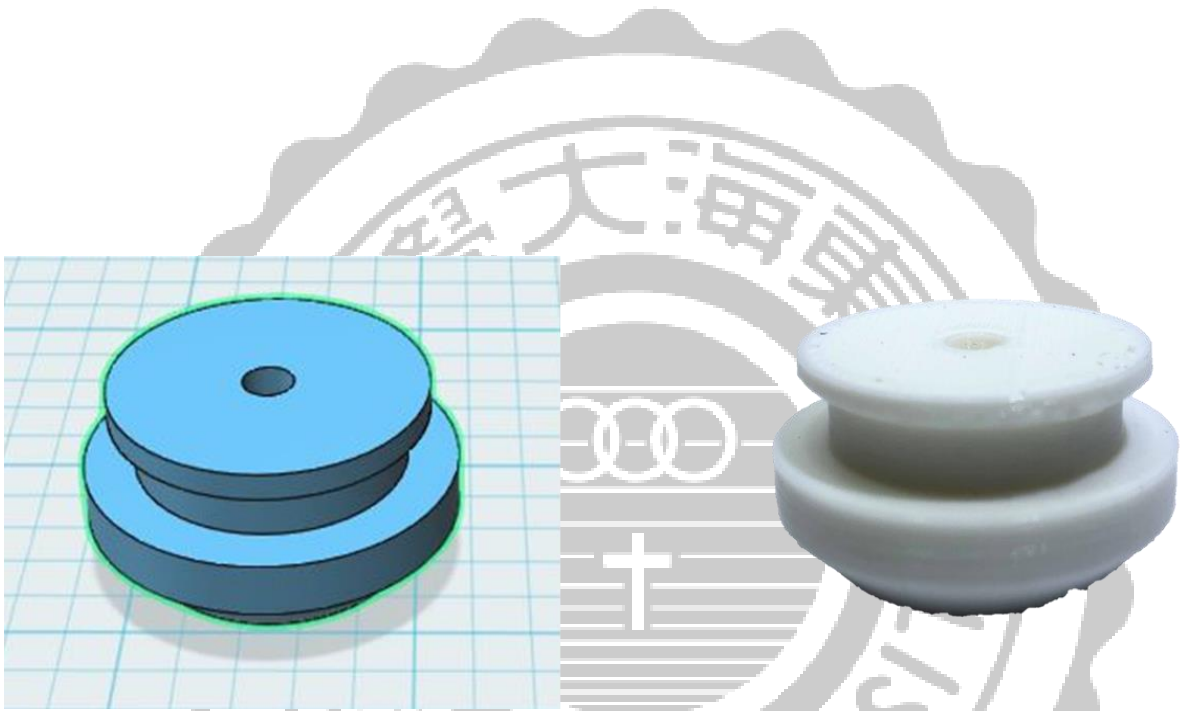


圖 4-5、連接螺桿與活塞
Figure. 4-5. Connecting Screws and pistons

4.2 果膠軟糖之流變行為

4.2.1 果膠軟糖黏度分析

材料的流變性質對於 3D 擠壓列印食品之成型是非常重要的 (Yang *et al.*, 2017)。食品材料的黏度為多數擠壓成型之食品 3D 列印中重要成型因素之一 (Mantihal *et al.*, 2017)。從圖 4-6 果膠視黏度與剪切速率的關係圖顯示，在 10、12、14、16 % (w/v) 之各果膠添加量，隨著剪切速率從 0 增加至 300 s^{-1} ，黏度都分別從 9.27、12.48、17.65、25.16 Pa·s 下降至 0.62、0.32、0.36、0.39 Pa·s，表示各添加量之高甲氧基果膠溶液皆為剪切稀化的假塑性流體，有利於果膠溶液從噴頭上擠出印製。隨著添加 10 % (w/v) 之高甲氧基果膠增加至添加 16 % (w/v) 之高甲氧基果膠，黏度值從 9.27 Pa·s 增加至 25.16 Pa·s；當果膠濃度提升時，會使得果膠分子之間的距離減少，促進分子之間的相互作用，故使得黏度的上升。此現象在多醣體系統中來說是較為常見的，當果膠濃度提升在零剪切黏度值為最高，隨著剪切速率的增加黏度也隨之下降 (May, 1997)。圖 4-7 剪切應力與剪切速率分析圖上，可以看到兩者並沒有線性關係，故可以表示各添加量的果膠溶液並非牛頓流體，而隨著剪切速率的增加，剪切應力逐漸趨緩可解釋各添加量的果膠溶液，皆為剪切稀化流體。

4.2.2 震盪掃描分析

貯存模量 (G') 可以表示彈性固體狀行為，是測量每次測定過程中材料可以恢復的彈性性質，主要可反映材料強度。3D 列印食品材料在擠出後，顯示出較為優異的支撐性可以承受印製

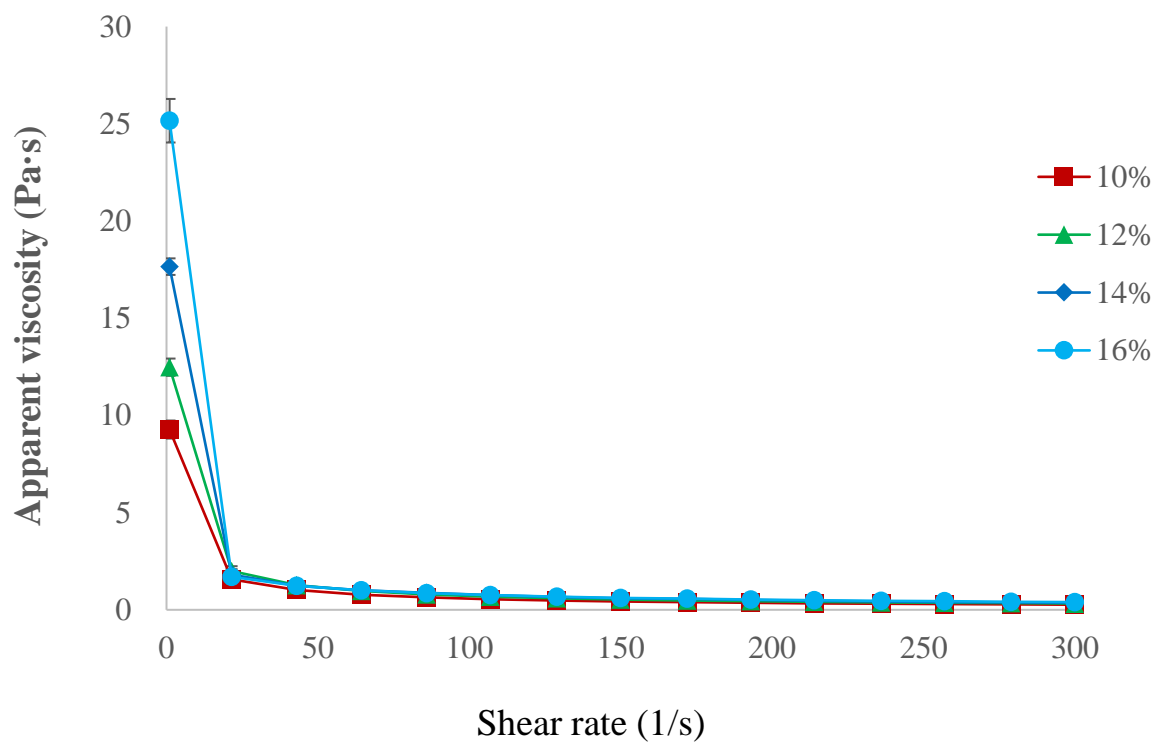


圖 4-6、不同果膠濃度之視黏度與剪切速率分析圖

Figure. 4-6. Correlation diagram of viscosity and shear rate of different pectin concentrations

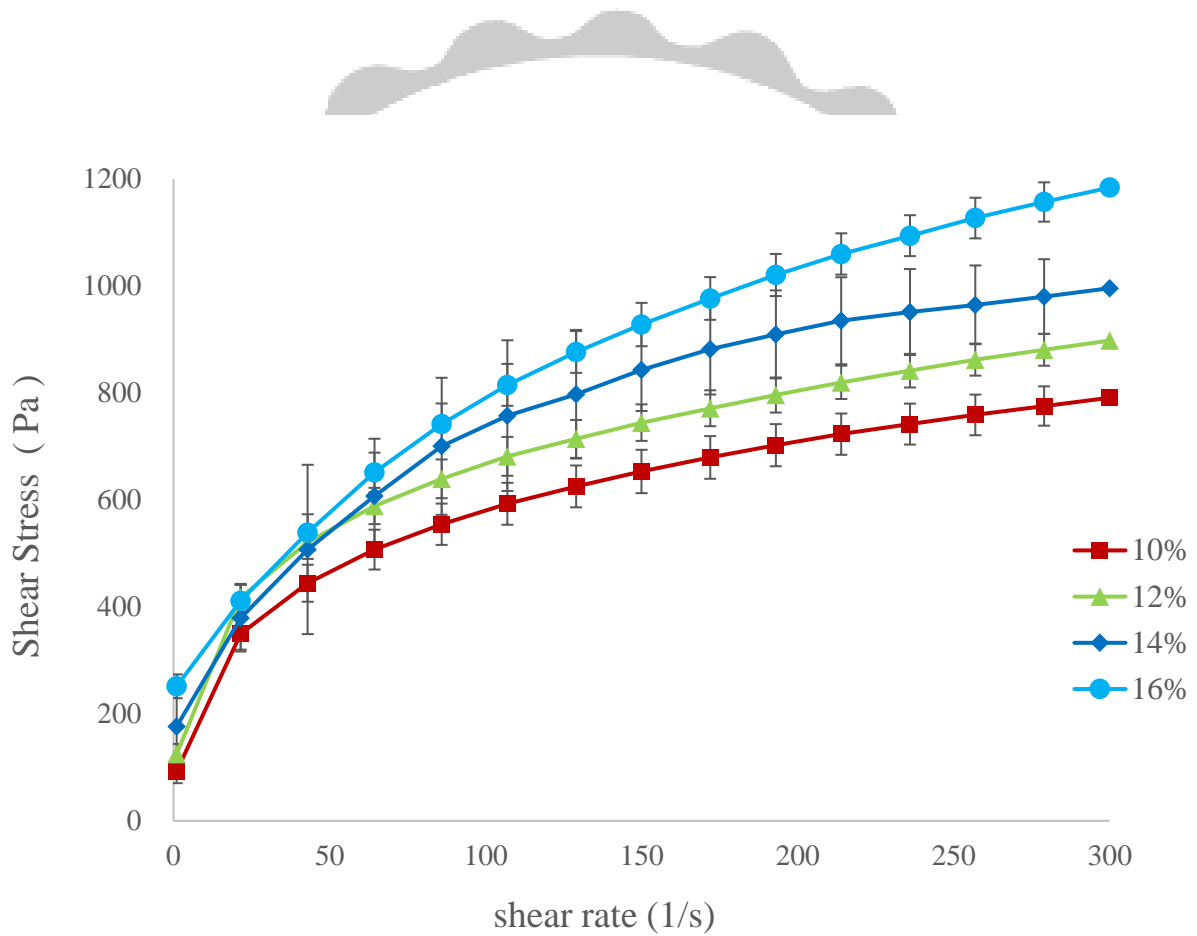


圖 4-7、不同果膠濃度之剪切應力與剪切速率分析圖

Figure. 4-7. Correlation diagram of shear stress and shear rate of different pectin concentrations

層之重量進而保持印製形狀；損失模量(G'') 是測定流體材料的黏性性質，則為材料比較偏向於液相的特性。損耗正切($\tan\delta=G''/G'$) 值小於 1 意味著主要是彈性行為，大於 1 意味著主要是黏性行為(Eidam *et al.*,1995)。高 $\tan\delta$ 值表明材料表現出更像流體的行為及低 $\tan\delta$ 值意味著更像固體的行為，流動性差(Eidam *et al.*,1995)。從圖 4-8 貯存模量分析結果顯示，從添加 10 % (w/v)增加至 16 % (w/v)之高甲氧基果膠，數值從 573.70 Pa 增加至 6128.43 Pa；在圖 4-9 損失模量分析結果上可觀察到相同情形，數值從 187.30 Pa 增加至 841.79 Pa，其主要原因為較多的果膠分子相互作用，形成較強的凝膠狀態，使得添加較多的果膠量，貯存模量與損失模量也跟著增加。 G' 在各添加量之高甲氧基果膠皆大於 G'' ，表示果膠以形成彈性凝膠或凝膠狀結構。圖 4-10 的 $\tan\delta$ 結果分析圖上顯示，在 10、12、14、16 % (w/v) 之各高甲氧基果膠添加量，數值皆小於 1 表示流體偏向於固體形態，而在 0.1 rad/s 轉速下，隨著高甲氧基果膠之添加量增加而減少， $\tan\delta$ 從 0.33 減少至 0.14，表示果膠量的增加對於其凝膠形成具有更強的網絡結構與更加堅固的材料特性。在增加震盪頻率下， $\tan\delta$ 數值跟著下降，表示在較強烈的震盪頻率表明具有分子糾纏的材料結構，使得較高頻率下表現得更像固體，而在更低頻率下更像液體 (Steffe, 1996)。

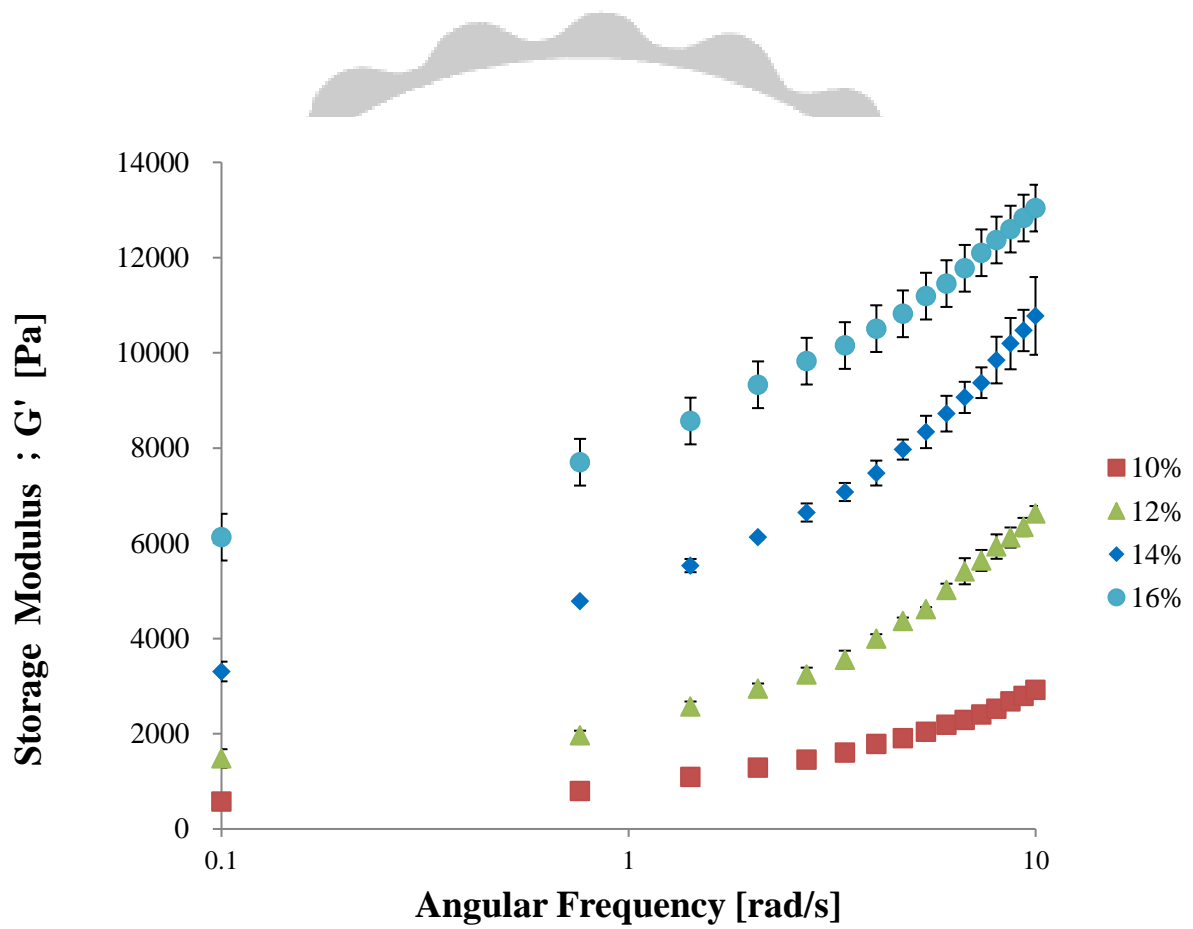


圖 4-8、不同果膠濃度之貯存模量分析圖

Figure. 4-8. Analysis diagram of storage modulus of different pectin concentrations

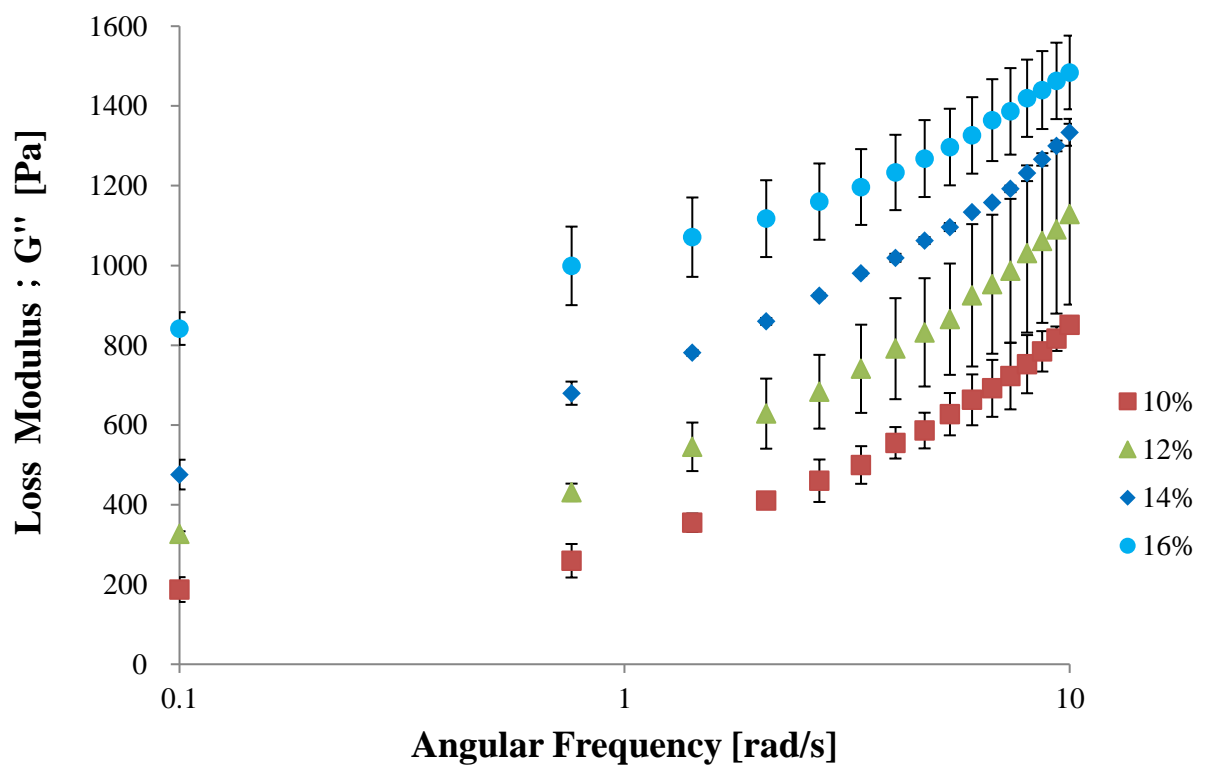


圖 4-9、不同果膠濃度之損失模量分析圖

Figure. 4-9. Analysis diagram of loss modulus of different pectin concentrations

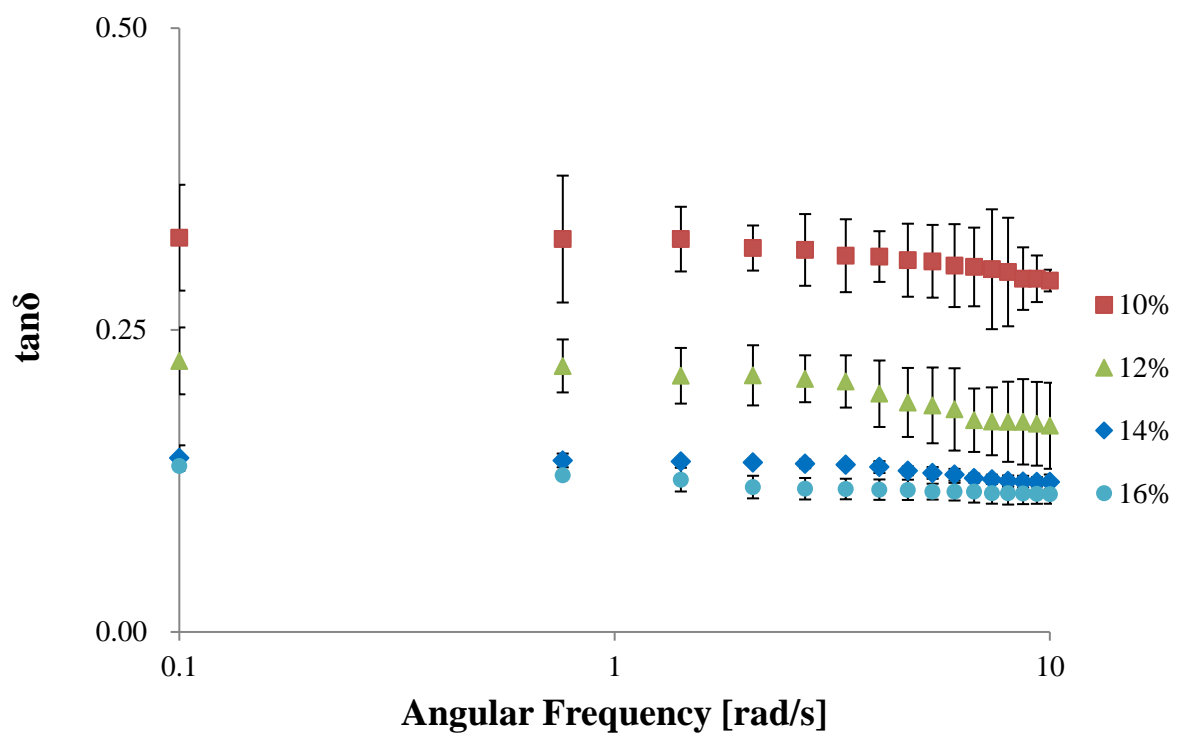


圖 4-10、不同果膠濃度之損耗正切分析圖
 Figure. 4-10. Analysis diagram of tan delta of different pectin concentrations

4.3 果膠軟糖之列印機參數

4.3.1 不同果膠濃度印製果膠軟糖對印製成品之影響

將 10、12、14、16% (w/v) 不同的果膠溶液，進行印製空心正方體，如圖 4-11。添加 10、12% (w/v) 果膠軟糖成品上，可以觀察到印製正方體結構明顯塌陷，且底層結構明顯較寬，主要原因為果膠溶液凝膠狀況較不好；在先前貯存模量分析上，10、12% (w/v) 果膠軟糖都是較低的，並沒有較高的貯存模量，無法支撐印製層之重量而導致結構塌陷的情況。表 4-1 成型高度測定結果，10、12% (w/v) 之成型高度分別為 17.31 ± 0.12 、 18.22 ± 0.13 mm，均較目標高度低 13.47 ± 0.59 、 8.90 ± 0.66 %，表示添加 10、12% (w/v) 之果膠濃度是不利於穩定支撐軟糖結構；與先前的貯存模量分析也相互呼應，圖 4-8，添加 10、12% (w/v) 之果膠濃度呈現較低的貯存模量，使得印製成品並沒有較穩定的結構導致圖型塌陷。果膠濃度增加至 16% (w/v)，在成品結構上沒有發生任何塌陷情況，先前貯存模量分析上有較高的貯存模量，可以支撐果膠重量。但是印製圖形外觀也不盡理想，主要原因為噴頭阻塞，果膠添加量的增加進而提升果膠凝膠結塊，使得印製圖形會有凹凸情況之發生；16% (w/v) 果膠軟糖成型高度為 18.12 ± 0.10 mm，與目標高度低 9.38 ± 0.52 %，因噴頭阻塞使得出料不順，導致出料不易無法穩定出料，使圖形無法達到目標成型高度。14% (w/v) 之果膠軟糖為最好的印製添加條件，有良好圖形精確度，並沒有發生結構塌陷之情形；因有較適中的貯存模量與損失模量，噴頭擠出與結構支撐都有良好的結果；成型高度為 20.53 ± 0.27 mm，與目標高度只差 $2.67 \pm$

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

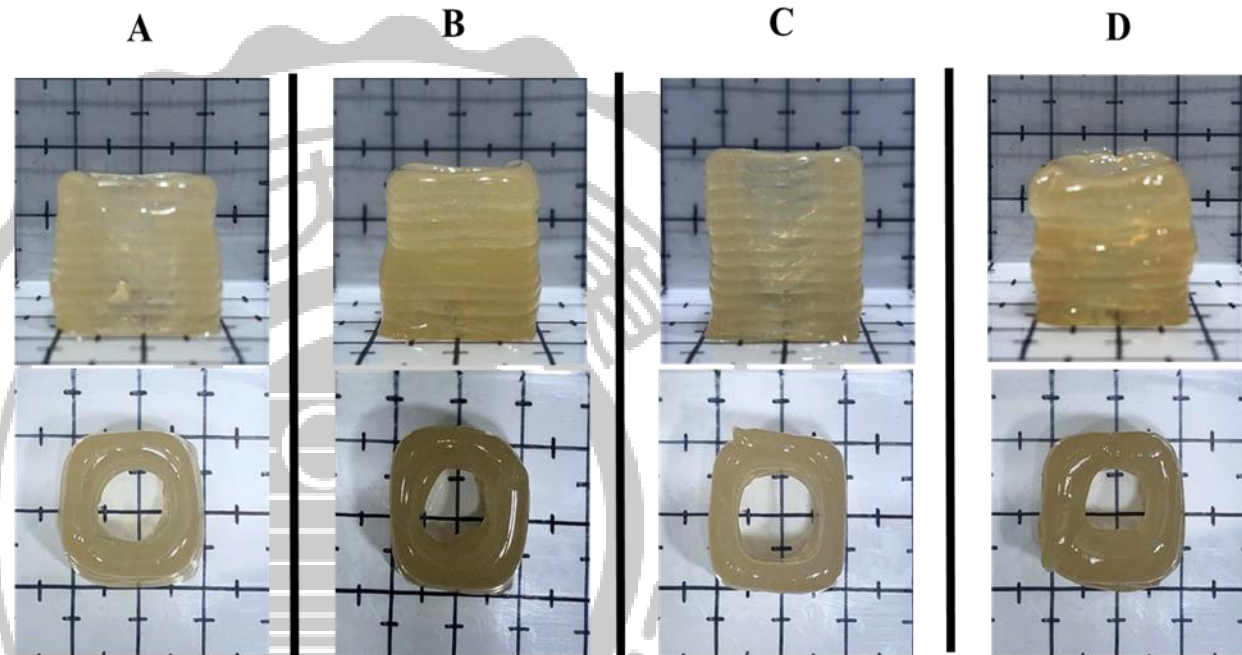
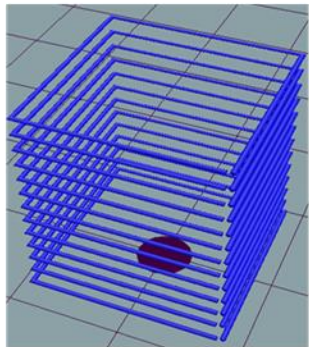


圖 4-11、不同果膠濃度印製空心正方體成形圖 (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。

其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s，噴頭直徑 2 mm，印製層高 1.5 mm，擠出速率 0.030 cm³/s
噴頭高度 1.5 mm，每方格為 1cm。

Figure. 4-11. Printing hollow positive actuators body with different pectin concentration (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm.

1.35%，有較準確的成型高度。Sozer *et al.*, (2018) 也觀察到較適中的彈性模量印製成品有較好的支撐結構，但過高的彈性模量反而會導致材料難以擠出，使得圖型印製不精確。圖 4-12、4-13 為印製不同實心圖型結果圖。

4.3.2 不同噴頭高度印製果膠軟糖

以四種不同噴頭高度 0.5、1.5、2、3 mm 印製第一層之擠出料、成品最佳噴頭高度與測定成型高度，如圖 4-14、4-15、表 4-1。圖 4-14，為觀察第一層之擠出料，因噴頭高度會大大影響第一層之擠出料的寬度與圖型精確性。圖 4-15，為探討噴頭高度是否會影響整體印製成品之結構。噴頭高度為 0.5 mm，明顯觀察到印製第一層之擠出料較粗且寬度較厚，因噴頭會與擠出料擠壓，使得擠出料無法順利出料而向外擴散；在印製空心正方體圖型上並不理想，且明顯觀察到第一層擠出料明顯較寬；成型高度為 18.17 ± 0.09 mm 比目標高度低 9.13 ± 0.45 %。噴頭高度為 1.5 mm，在印製第一層擠出料明顯有較好的正方體形狀；且在印製空心正方體保有最佳的印製圖型，正方體結構並沒有被擠壓及塌陷等情形發生；成型高度為 20.13 ± 0.58 mm 與目標高度僅相差 0.65 ± 2.91 %，明顯有良好的印製精確度。噴頭高度提高至 2、3 mm，在第一層擠出料結果圖上，可以明顯觀察到圖型形狀偏圓；印製空心正方體圖型皆偏圓形，主要原因噴頭高度高於擠出料寬度，印製第一層時無法完整附著在印製平台上，使得後續在印製時都高於原本軟體設定的印製層高度；成型高度為 19.41 ± 0.05 、 19.32 ± 0.22 mm 比目標高度低 $2.97 \pm$

尺寸: 37 x 37 x 10 mm

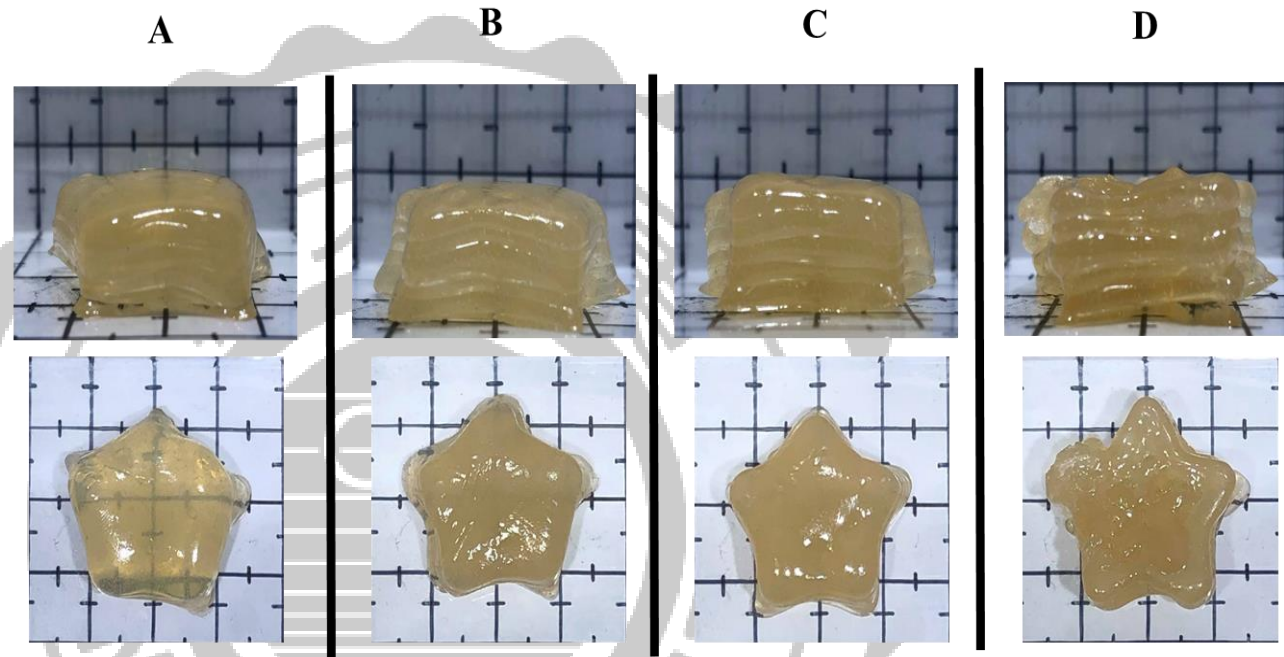
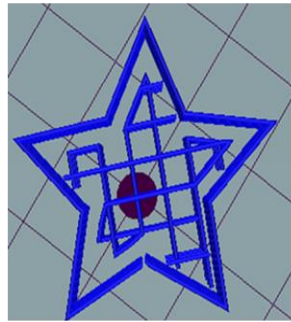


圖 4-12、不同果膠濃度印製星星造型之果膠軟糖成型圖 (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s、噴頭直徑 2 mm、印製層高 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s、噴頭高度 1.5 mm。每方格為 1 cm。

Figure. 4-12. Pectin jelly candy with different pectin concentration printed with star shape (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm.

尺寸: 27 x 27 x 10 mm

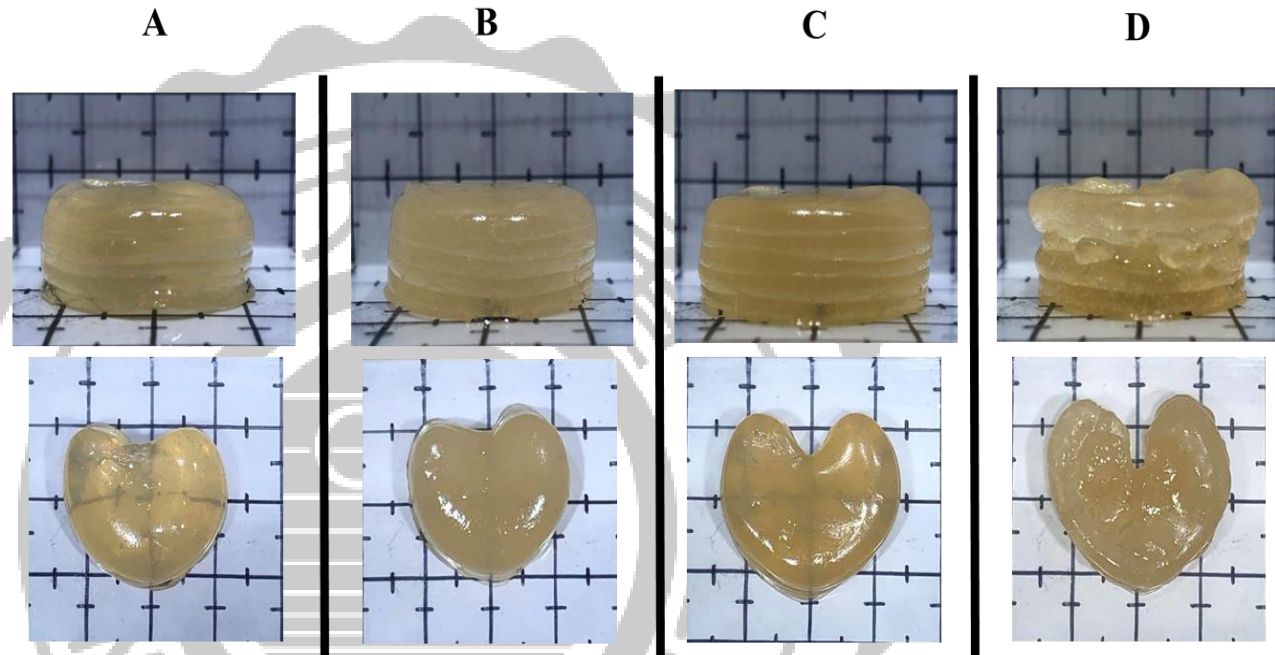
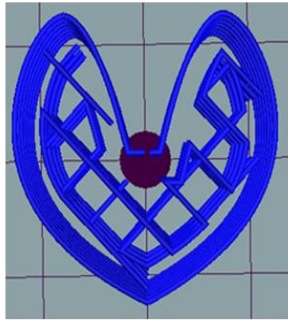


圖 4-13、不同果膠濃度印製愛心造型之果膠軟糖成形圖 (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s、噴頭直徑 2 mm、印製層高 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s、噴頭高度 1.5 mm。每方格為 1 cm。

Figure. 4-13. Pectin jelly candy with different pectin concentration printed with heart shape (A = 10 %、B = 12 %、C = 14 %、D = 16 % w/v)。

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

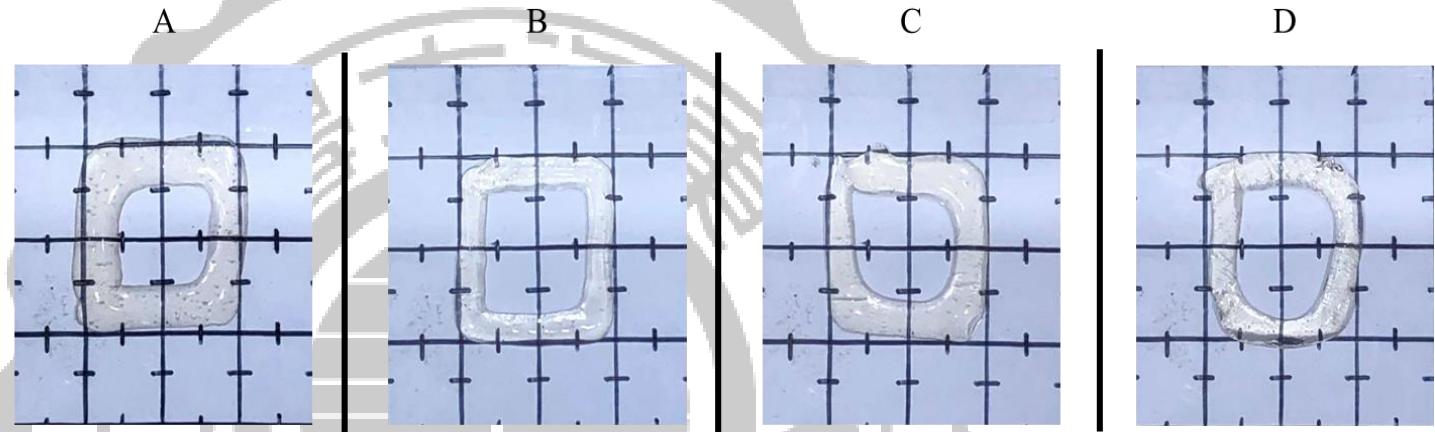
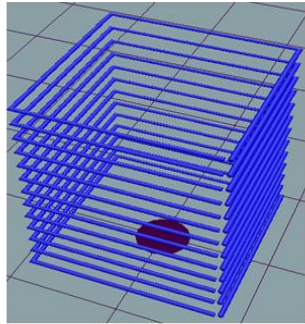


圖 4-14、不同噴頭高度印製果膠軟糖第一層成形圖 (A=0.5 mm、B=1.5 mm、C=2 mm、D=3 mm)。
其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s，噴頭直徑 2 mm，印製層高 1.5 mm，擠出速率 0.030 cm³/s
此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1cm。

Figure. 4-14. Different Nozzle height of pectin jelly candy first layer (A=0.5 mm、B=1.5 mm、C=2 mm、D=3 mm)。
Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height
1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s. each square is 1 cm

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

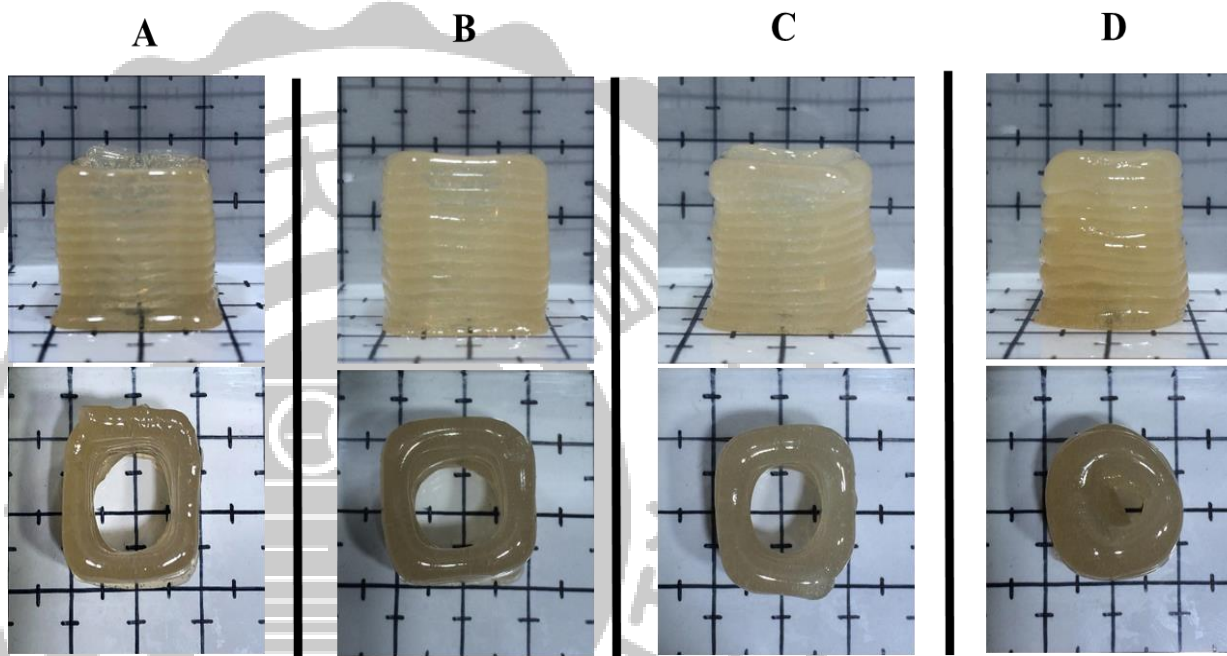
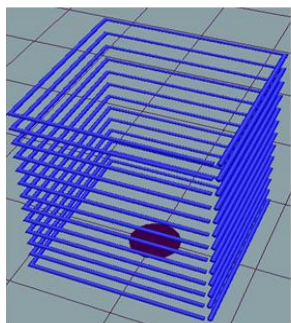


圖 4-15、不同噴頭高度印製果膠軟糖成形圖 (A= 0.5 mm、B= 1.5 mm、C= 2 mm、D=3 mm)。

其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s，噴頭直徑 2 mm，印製層高 1.5 mm，擠出速率 0.030 cm³/s
此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1 cm。

Figure. 4-15. Different nozzle height of pectin jelly candy(A= 0.5 mm、B= 1.5 mm、C= 2 mm、D =3 mm)。
Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s. each square is 1 cm

0.27、 $3.42 \pm 1.12\%$ 。噴嘴高度高於最佳噴頭高度時導致擠出料在印製圖型轉角無法附著在前一層擠出料上因此導致圖型不完整(Wang *et al.*, 2017)。當噴嘴高度過高時，導致擠出料拖移無法確實放置在上一層印製層(Prakash *et al.*, 2019)。在許多文獻中，指出印製噴頭直徑要與噴頭高度尺寸相同(Khalil & Sun, 2007；Wang and Shaw, 2005)。但在噴頭高度實驗上，噴頭高度為 2 mm 時並沒有較好的圖型精確性與低於目標成型高度，反而是噴頭高度 1.5 mm 時有較好的圖型精確性與達到目標成型高度，主要原因是在出料時材料狀態為半熔融狀，會使得沉積的擠出料直徑降低，故降低噴頭高度更能較穩定附著在印製層上且也能達到目標成型高度。

4.3.3 不同擠出速率印製果膠軟糖

擠出速率決定每單位時間沉積材料的體積(Wang and Shaw, 2005)。以四種不同擠出速率 $0.016 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $0.030 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $0.045 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $0.056 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，進行果膠軟糖的印製與測定成型高度，如圖 4-16、表 4-1。低擠出速率 $0.016 \text{ cm}^3/\text{s}$ 從圖上明顯可以看出，印製圖型並不盡理想，圖型較為矮小且圖型也稍微偏圓，主要原因為材料擠出量無法與噴頭之印製速度配合，擠出料的高度低於原本目標印製層高度故印製圖型較不精確；成型高度為 $17.72 \pm 0.20 \text{ mm}$ ，比目標高度低 $11.38 \pm 1.01\%$ 。最佳的擠出速率為 $0.030 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，有較完整的正方體圖型，且沒有結構塌陷的問題；成型高度為 $20.06 \pm 0.41 \text{ mm}$ ，與目標高度僅相差 $0.28 \pm 2.03\%$ 。提高擠出速率 $0.045 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $0.056 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，圖型上明顯看出圖型呈現

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

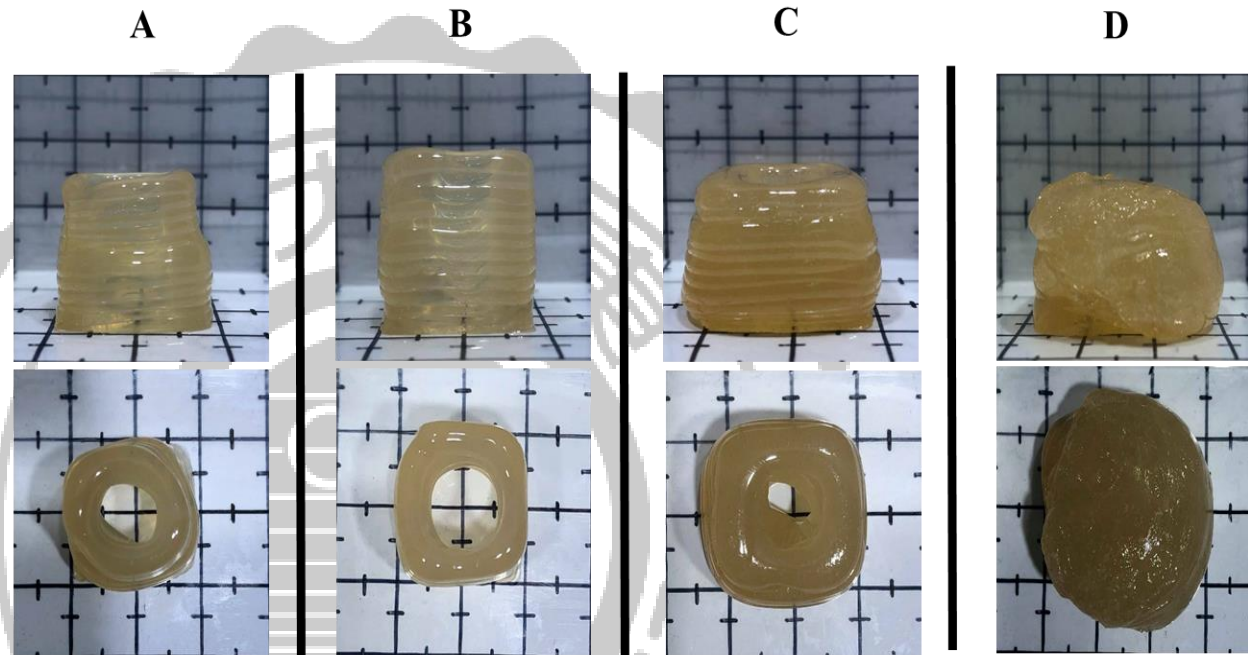
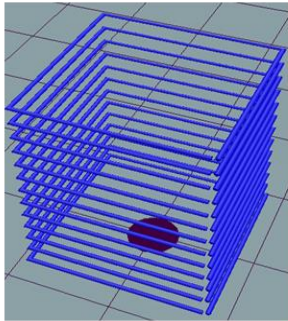


圖 4-16、不同擠出速率印製果膠軟糖成形圖 (A= 0.016 cm³/s 、 B = 0.030 cm³/s 、 C = 0.045 cm³/s 、 D = 0.056 cm³/s)。其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s，噴頭直徑 2 mm，印製層高 1.5 mm，噴頭高度 1.5 mm。此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1 cm。

Figure. 4-16. Different Extrusion rate of pectin jelly candy (A= 0.016 cm³/s 、 B = 0.030 cm³/s 、 C = 0.045 cm³/s 、 D = 0.056 cm³/s)。

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm.

表 4-1、果膠濃度、噴頭高度、擠出速率印製果膠軟糖之成型高度

Table 4-1. Pectin concentration, nozzle height, extrusion rate, height of pectin jelly candy

		Height (mm)	Height change (%)
Pectin concentration	10 %	17.31 ± 0.12 ^c	-13.47 ± 0.59 ^c
	12 %	18.22 ± 0.13 ^b	-8.90 ± 0.66 ^b
	14 %	20.53 ± 0.27 ^a	2.67 ± 1.35 ^a
	16 %	18.12 ± 0.10 ^b	-9.38 ± 0.52 ^b
Nozzle height	0.5 mm	18.17 ± 0.09 ^c	-9.13 ± 0.45 ^c
	1.5 mm	20.13 ± 0.58 ^a	0.65 ± 2.91 ^a
	2 mm	19.41 ± 0.05 ^{ab}	-2.97 ± 0.27 ^{ab}
	3 mm	19.32 ± 0.22 ^b	-3.42 ± 1.12 ^b
Extrusion rate	0.016 cm ³ /s	17.72 ± 0.20 ^b	-11.38 ± 1.01 ^b
	0.030 cm ³ /s	20.06 ± 0.41 ^a	0.28 ± 2.03 ^a
	0.045 cm ³ /s	17.27 ± 0.14 ^b	-13.63 ± 0.72 ^b
	0.056 cm ³ /s	15.58 ± 0.33 ^c	-22.10 ± 1.67 ^c

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

圓形甚至明顯的結構塌陷與嚴重的材料逸散情況；成型高度為 17.27 ± 0.14 、 15.58 ± 0.33 mm，比目標高度低 13.63 ± 0.72 、 22.10 ± 1.67 %。擠出速率太高導致擠出料直徑大於所需直徑，而擠出速率太低會使得擠出料不一致(Wang *et al.*, 2017)。

4.3.4 不同印製層高度印製果膠軟糖

設定四種不同印製層高度 1、1.5、2、2.5 mm 進行果膠軟糖印製與測定成型高度，如圖 4-17、表 4-2。較低印製層高度 1 mm，印製正方體圖型較不精確，主要因為印製層高度低於擠出料高度，使得在印製過程中，噴頭會接觸擠壓而導致圖型受到破壞；成型高度為 21.55 ± 0.74 mm，高於目標高度 7.75 ± 3.69 %，其原因為降低印製層高度，會使得印製正方體之層數增加，導致成型高度的增加。印製層高度提升至 2、2.5 mm，印製圖型呈現圓型，主要原因與過高的噴頭高度情況相同，印製層高度高於擠出料高度，使得擠出料無法附著於印製層上使得在印製過程中，擠出料無法依照正方體形狀印製；成型高度為 17.78 ± 0.33 、 14.10 ± 0.10 mm，低於目標高度 11.08 ± 1.63 、 29.50 ± 0.50 %。最佳的印製層高度為 1.5 mm，有較良好的印製圖型，圖型外觀均勻；成型高度為 20.55 ± 0.28 mm，與目標高度僅差別 2.77 ± 1.41 %。噴頭高度應該等於印製層高度(Yang *et al.*, 2018)。

4.3.5 不同噴頭移動速度印製果膠軟糖

噴頭速度決定了印製噴頭的移動速度，需要通過初步試驗找出最佳噴頭速度(Hao *et al.*, 2010a)。設定四種不同噴頭移動速

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

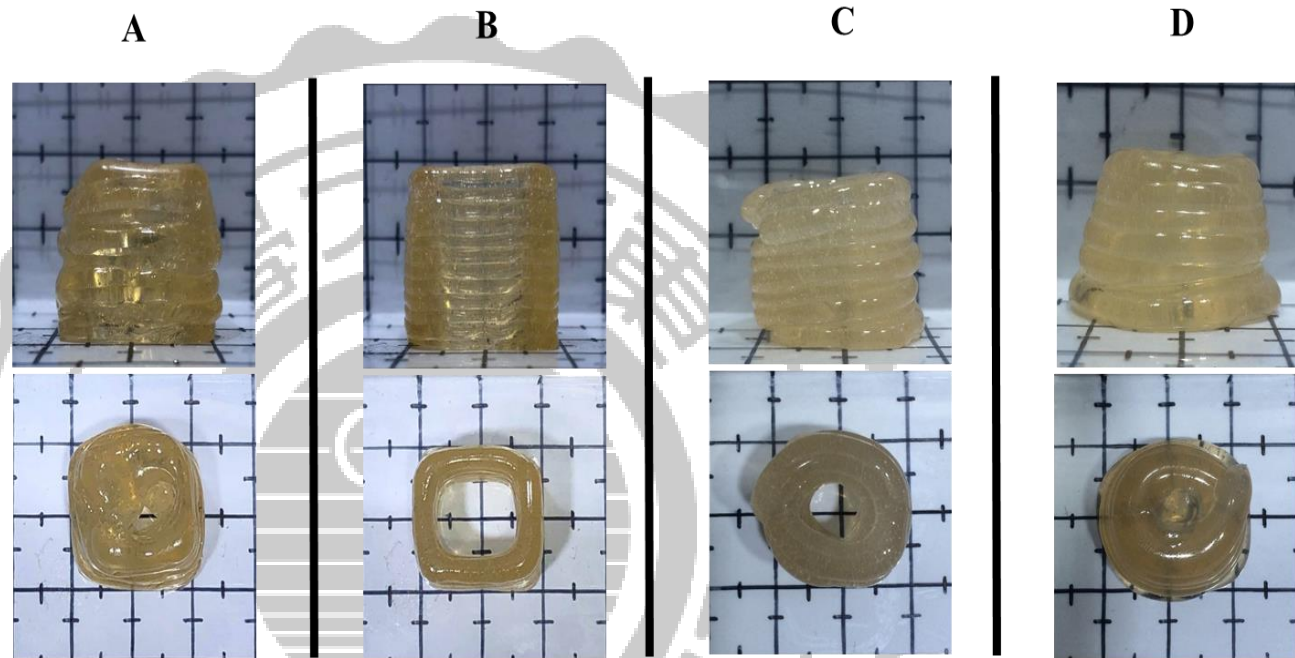
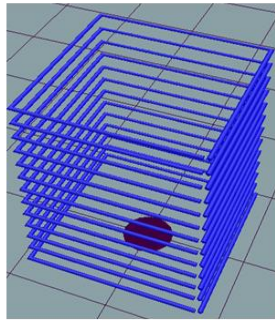


圖 4-17、不同印製層高印製果膠軟糖成形圖 (A= 1 mm、B= 1.5 mm、C= 2 mm、D= 2.5 mm)。

其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s、噴頭直徑 2 mm、噴頭高度 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s。
此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1 cm。

Figure. 4-17. Different printed layer height of pectin jelly candy (A= 1 mm、B= 1.5 mm、C= 2 mm、D= 2.5 mm)。
Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm.

度 5、10、15、20 mm/s，進行果膠軟糖的印製與測定成型高度，如圖 4-18、表 4-2。較慢的噴頭移動速度 5 mm/s，印製正方體較不精確，因較慢的噴頭移動速度，會在同個位置上停留時間過久，使得擠出料會擠壓導致材料向外逸出，使得圖型外觀較不均勻；成型高度為 18.71 ± 0.51 mm，低於目標高度 $6.45 \pm 2.57\%$ 。當相同擠出速率噴頭速度太慢則會擠出較厚的擠出料，會發生材料過度沉積之情形(Prakash *et al.*, 2019)。較快的噴頭移動速度 15、20 mm/s，在印製圖型上較為不平均，圖型周圍有凹凸狀，因擠出料的速度無法跟上噴頭移動速度，印製單一位置時，尚未填滿一定的擠出料，噴頭就移動至下個位置；成型高度為 19.19 ± 0.75 、 18.73 ± 0.64 mm，低於目標高度 4.07 ± 3.67 、 $6.37 \pm 3.20\%$ 。最佳的噴頭移動速度為 10 mm/s，有良好的印製圖型，且有較均勻的正方體結構；成型高度為 20.24 ± 0.26 mm，與目標高度僅相差 $1.20 \pm 1.31\%$ 。

4.3.6 不同噴頭直徑印製果膠軟糖

噴頭直徑主要影響印製成品之精細度與表面粗糙度(Vogeler *et al.*, 2013)。利用 3D 列印機所印製四種不同直徑之噴頭，直徑寬度分別為 1.5、2、2.5、3 mm，如圖 4-21。並將四種不同直徑之噴頭進行印製果膠軟糖第一層擠出料、空心正方體、測定第一層與成品之成型高度，如圖 4-19、4-20、表 4-2、4-3。當噴頭直徑為 1.5 mm，在第一層擠出料上可以觀察到與其他噴頭直徑之擠出料相比之下，印製的擠出料線條較細，擠出料高度僅為 1.21 ± 0.05 mm；印製空心正方體圖型上呈現不規則狀，

主要原因恐經過小導致噴頭易阻塞，使得出料不平均，成品表面較為粗糙；空心正方體之成型高度為 19.03 ± 0.05 mm，低於目標高度 4.85 ± 0.25 %。增加噴頭直徑 2.5、3 mm，在第一層擠出料上可以觀察到擠出料寬度較寬，主要因為噴頭直徑較寬；印製空心正方體圖型上皆呈現較不規則狀，且圖型有塌陷與材料逸散的情形；第一層擠出料高度分別為 1.54 ± 0.01 、 1.59 ± 0.02 mm，空心正方體之成型高度為 20.27 ± 0.35 、 20.72 ± 0.31 mm，與目標高度相差 1.35 ± 1.74 、 3.58 ± 1.57 %。最佳的噴頭直徑為 2 mm，在第一層擠出料上有較好的正方體圖型；印製空心正方體圖型上，有均勻的正方體結構，並沒有塌陷與材料逸散的情形發生，比起噴頭直徑為 1.5、2.5、3 mm，表面看起來較光滑且較一致；第一層擠出料成形高度為 1.53 ± 0.03 mm，空心正方體之成型高度為 20.32 ± 0.19 mm，與目標高度僅相差 1.60 ± 0.94 %。噴頭孔徑 2.5、3 mm 與 2 mm 空心正方體之成型高度並沒有差異性，在第一層擠出料的成形高度上也觀察到三者的高度並沒有顯著差異性，但在印製成品上為噴頭直徑 2 mm 之正方體結構較為理想，主要因為印製過程中噴頭高度皆為 1.5 mm，故在每層擠出料的高度皆會相同。當噴頭直徑較小時，擠壓壓力會增加導致擠出料出料不一致；噴頭直徑較大時，可以印製出較一致的線條，但是成品分辨性與精細度較差(Wang *et al.*, 2017)。

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

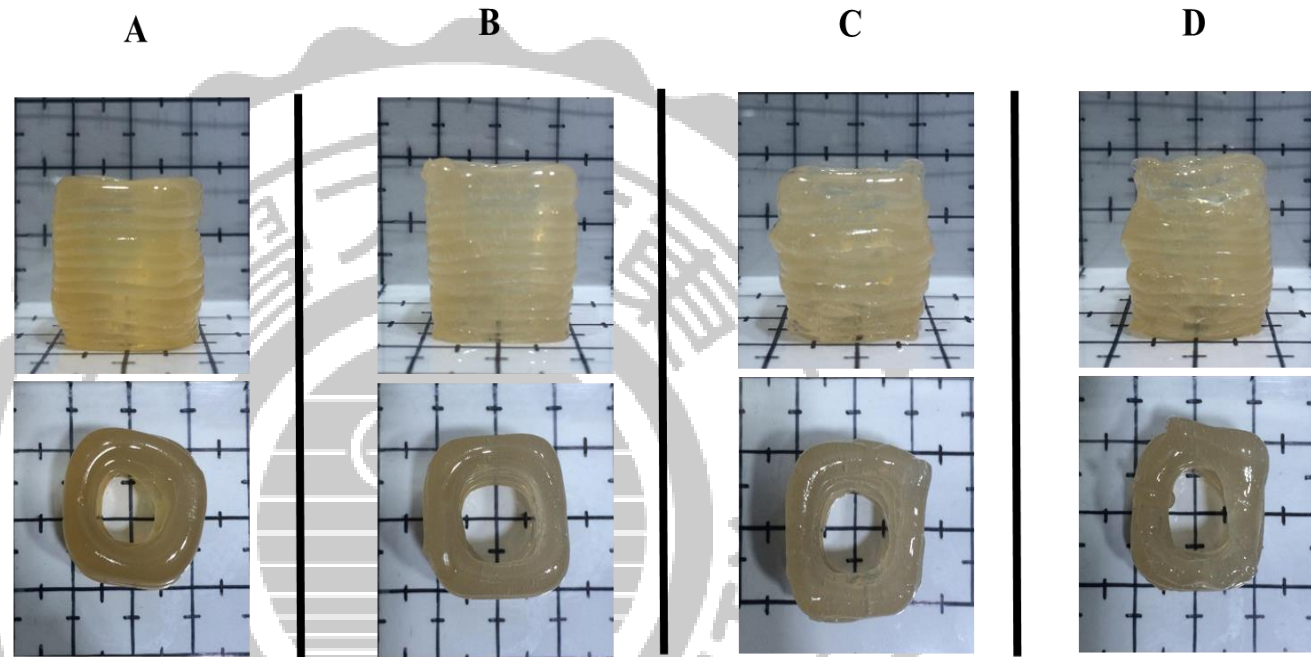
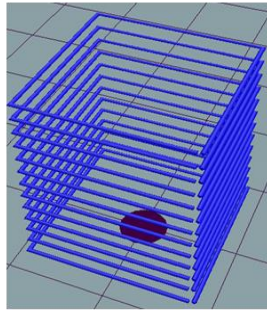


圖 4-18、不同噴頭移動速度印製果膠軟糖成形圖(A = 5 mm/s、B = 10 mm/s、C = 15 mm/s、D = 20 mm/s)。其他印製參數噴頭層高 1.5 mm、噴頭直徑 2 mm、噴頭高度 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s。此圖為添加 14% w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1 cm。

Figure. 4-18. Different Nozzle movement speed of pectin jelly candy(A = 5 mm/s、B = 10 mm/s、C = 15 mm/s、D = 20 mm/s)。

Other printed parameters Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

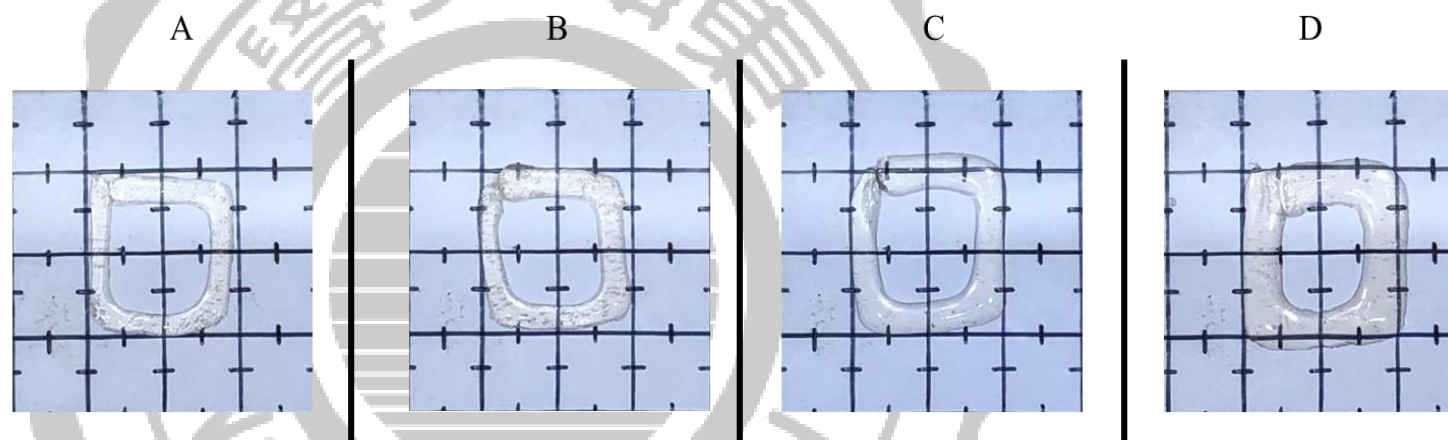
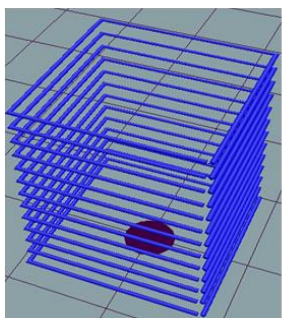


圖 4-19、不同噴頭直徑印製果膠軟糖第一層成形圖 (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)。
其他印製參數噴頭層高 1.5 mm、噴頭移動速率 10 mm/s、噴頭高度 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s。
此圖為添加 14% w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1cm。

Figure. 4-19. Different nozzle diameter of pectin jelly candy first layer (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)。
Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate
0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm

尺寸: 20 x 20 x 20 mm

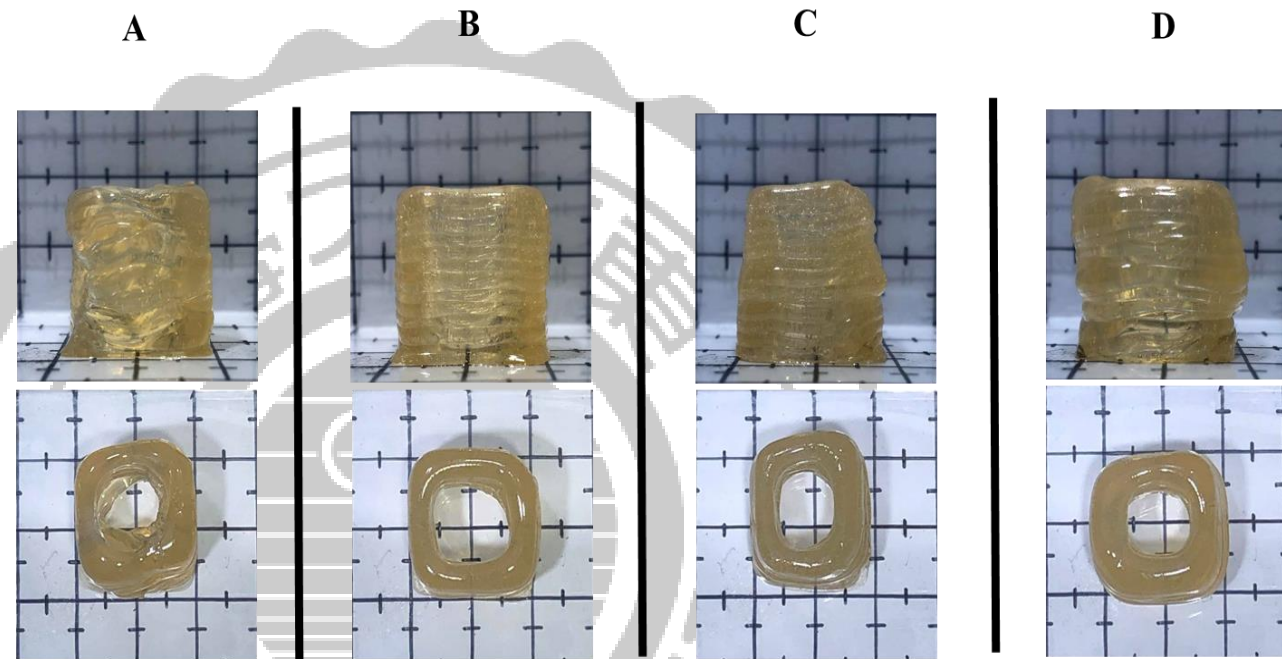
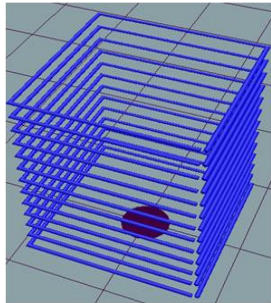


圖 4-20、不同噴頭直徑印製果膠軟糖成形圖 (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)。

其他印製參數噴頭層高 1.5 mm、噴頭移動速率 10 mm/s、噴頭高度 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s。

此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1cm。

Figure. 4-20. Different nozzle diameter of pectin jelly candy (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)。

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm

表 4-2、不同噴頭直徑印製果膠軟糖第一層之成型高度
Table 4-2. Different nozzle diameter of pectin jelly candy first layer height

	Height (mm)
Nozzle diameter	
1.5 mm	1.21 ± 0.05 ^b
2 mm	1.53 ± 0.03 ^a
2.5 mm	1.54 ± 0.01 ^a
3 mm	1.59 ± 0.02 ^a

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

表 4-3、印製層高、噴頭移動速度、噴頭孔徑印製果膠軟糖之成型高度

Table 4-3. Printed layer height , nozzle movement speed , nozzle diameter height of pectin jelly candy

		Height (mm)	Height change (%)
Printed layer height	1 mm	21.55 ± 0.74 ^a	7.75 ± 3.69 ^a
	1.5 mm	20.55 ± 0.28 ^b	2.77 ± 1.41 ^b
	2 mm	17.78 ± 0.33 ^c	- 11.08 ± 1.63 ^c
	2.5 mm	14.10 ± 0.10 ^d	- 29.50 ± 0.50 ^d
Nozzle movement speed	5 mm/s	18.71 ± 0.51 ^b	- 6.45 ± 2.57 ^b
	10 mm/s	20.24 ± 0.26 ^a	1.20 ± 1.31 ^a
	15 mm/s	19.19 ± 0.75 ^{ab}	- 4.07 ± 3.67 ^{ab}
	20 mm/s	18.73 ± 0.64 ^b	- 6.37 ± 3.20 ^b
Nozzle diameter	1.5 mm	19.03 ± 0.05 ^b	- 4.85 ± 0.25 ^b
	2 mm	20.32 ± 0.19 ^a	1.60 ± 0.94 ^a
	2.5 mm	20.27 ± 0.35 ^a	1.35 ± 1.74 ^a
	3 mm	20.72 ± 0.31 ^a	3.58 ± 1.57 ^a

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

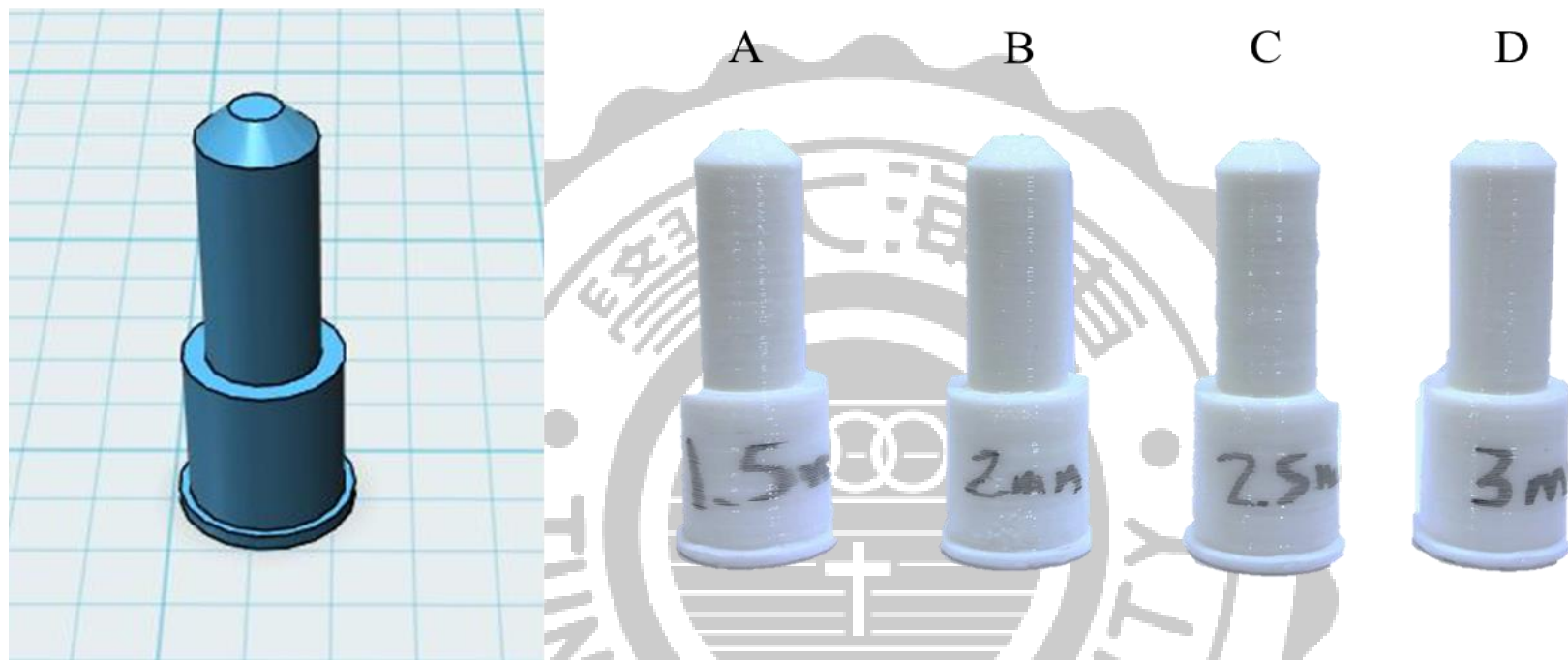


圖 4-21、不同噴頭直徑之 3D 列印製噴頭 (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)
Figure. 4-21. Different nozzle diameters of 3D printing nozzle (A = 1.5 mm、B = 2 mm、C = 2.5 mm、D = 3 mm)

4.4 果膠軟糖之質地測定

添加 10、12、14、16% (w/v) 之果膠軟糖，進行成品之物性測定，如表 4-4。隨著果膠濃度的增加，在硬度值表現上，從 1133 ± 25.15 g 增加至 3663.5 ± 109.25 g，表示增加果膠添加量，也會增加軟糖之硬度，主因為較多果膠添加使得凝膠程度增加。彈性分析上，添加 14% (w/v) 之果膠軟糖數值最高，顯著高於其他的果膠添加量，表示有較好的彈性性質；添加較多的果膠含量只會增加硬度並無法增加軟糖之彈性。咀嚼性分析，隨著果膠添加量的增加而增加，表示樣品有較佳的咀嚼性。內聚性分析上，添加 14% (w/v) 之果膠軟糖為 0.34 ± 0.05 ，結果皆高於添加 10、12、16% (w/v) 之果膠軟糖 0.11 ± 0.02 、 0.19 ± 0.04 、 0.20 ± 0.02 ，表示在凝膠程度上相較添加量較低的果膠軟糖較好。

4.5 果膠軟糖水分含量與水活性測定

不同果膠濃度對於成型後之果膠軟糖水活性與水分含量之影響，如表 4-5。添加 10、12、14、16% (w/v) 之果膠軟糖，水活性分析測定為 A_w 0.682 ± 0.002 、 0.635 ± 0.012 、 0.649 ± 0.008 、 0.606 ± 0.005 ，皆低於微生物適合生長之水活性（細菌: 0.90-0.99；酵母菌: 0.88；黴菌: 0.7-0.8）（張等，2004）。之前的研究報告指出，軟糖之水活性結果介於 A_w 0.50 - 0.77 (Bussiere & Serpelloni, 1985)。水分含量分析上，添加 12、14、16% (w/v) 之果膠軟糖為 25.11 ± 0.83 、 24.94 ± 0.31 、 24.85 ± 0.52 %，皆在 TQF 所訂定的軟糖含水量標準 25% (台灣優良食品發展協會，2016)。

表 4-4、不同果膠濃度質地測定

Table 4-4. Texture determination of different pectin concentration

Pectin concentration (w/v)	Hardness (g)	Chewiness (g cm)	Springiness (mm)	Cohesiveness
10 %	1133.00 ± 25.15 ^d	4.14 ± 1.07 ^b	3.00 ± 0.08 ^c	0.11 ± 0.02 ^c
12 %	1767.50 ± 47.03 ^c	12.44 ± 3.05 ^b	3.73 ± 0.12 ^b	0.19 ± 0.04 ^{bc}
14 %	2351.83 ± 31.82 ^b	34.66 ± 4.74 ^a	4.44 ± 0.16 ^a	0.34 ± 0.05 ^a
16 %	3663.50 ± 109.25 ^a	28.54 ± 5.47 ^a	3.88 ± 0.42 ^b	0.20 ± 0.02 ^b

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3.

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

表 4-5、不同果膠濃度水活性與水分含量測定

Table 4-5. Water activity and moisture content determination of different pectin concentration

Pectin concentration (w/v)	Water Activity	Moisture content (%)
10 %	0.682 ± 0.002^a	26.47 ± 0.35^a
12 %	0.635 ± 0.012^b	25.11 ± 0.83^b
14 %	0.649 ± 0.008^b	24.94 ± 0.31^b
16 %	0.606 ± 0.005^c	24.85 ± 0.52^b

All data is presented by mean \pm standard deviation , n = 3.

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

4.6 保存性試驗

4.6.1 果膠軟糖儲存高度變化

添加 14 % (w/v) 果膠軟糖進行 6 天的儲存性測試與成型高度變化，如圖 4-22、表 4-6。儲存 6 天之外觀，並沒有明顯觀察到外觀塌陷的情形，表示有良好的支撐結構。在成型高度結果上，儲存 1 天為 20.36 ± 0.13 mm，與儲存 0 天成型高度 20.53 ± 0.10 mm，並沒有顯著差異。儲存第 2 天時，成型高度降至 19.93 ± 0.11 mm，低於原本高度 2.91 ± 0.20 %。儲存至第三天，成型高度也些微下降至 19.51 ± 0.14 mm，低於原先高度 4.97 ± 0.28 %。在接續儲存的天數，在統計差異上，並沒有較顯著的下降。

4.6.2 果膠軟糖儲存水活性變化

果膠軟糖儲存試驗之水活性分析，如表 4-7。從儲存 0 天至 6 天之水活性界於 0.652 ± 0.007 與 0.594 ± 0.002 間，皆低於微生物可生長之水活性，表示儲存六天期間，果膠軟糖並無法使微生物有利於生長。在儲存 0 至 3 天期間，水活性有下降趨勢從 0.652 ± 0.007 降至 0.568 ± 0.002 ，主要原因可能是在儲存過程中膠體會發生離水收縮的現象。Ulrike Einhorn-Stoll (2018) 文獻指出，所有水膠體凝膠，包括含有果膠的凝膠，都是亞穩態分散體系。這意味著固定的水在一定時間後開始流失；凝膠會收縮並最終塌陷，該過程稱為脫水收縮。這結果也相對應於果膠軟糖儲存高度變化上，儲存至 3 天時，成型高度發生下降的情形，表示膠體發生離水收縮的現象。

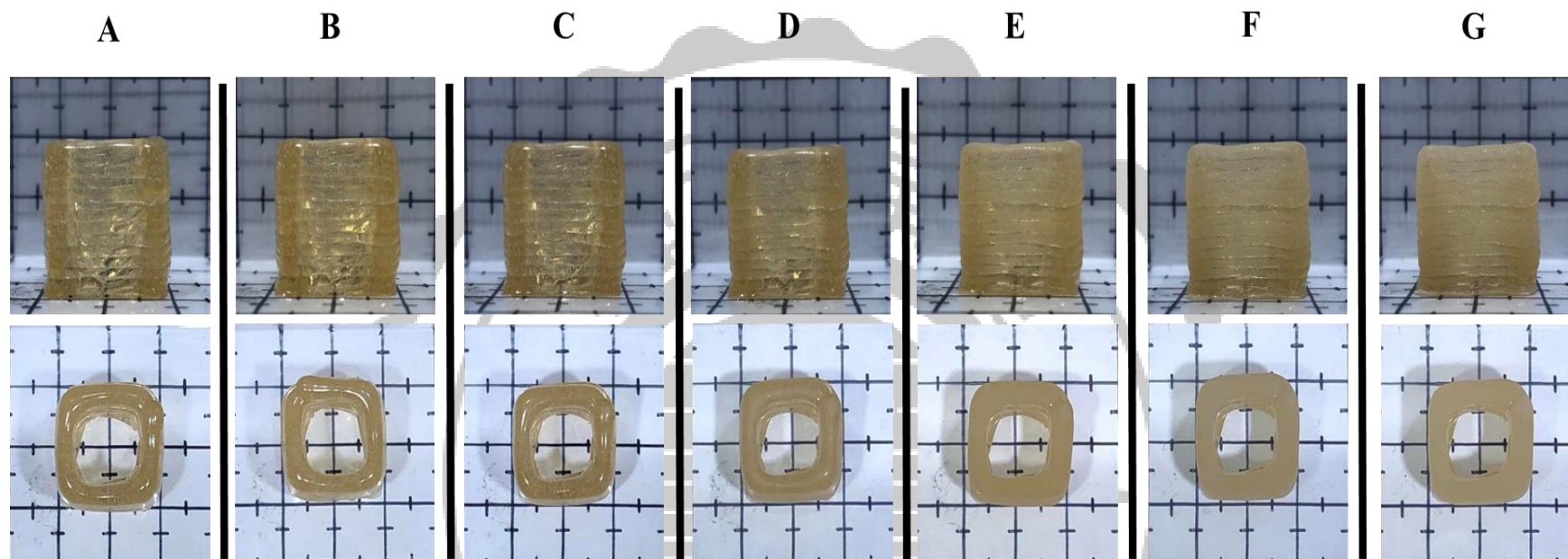


圖 4-22、果膠軟糖儲存性試驗圖(A = 0 Day、B = 1 Day、C = 2 Day、D = 3 Day、E = 4 Day、F = 5 Day、G = 6 Day)
 其他印製參數噴頭移動速度 10 mm/s、噴頭直徑 2 mm、印製層高 1.5 mm、擠出速率 0.030 cm³/s、噴頭高度 1.5 mm。此圖為添加 14 % w/v 的高甲氧基果膠。每方格為 1 cm。

Figure. 4-22. Storage test of pectin jelly candy (A = 0 Day、B = 1 Day、C = 2 Day、D = 3 Day、E = 4 Day、F = 5 Day、G = 6 Day)

Other printed parameters Nozzle movement speed 10 mm/s, Nozzle diameter 2 mm, Printed layer height 1.5 mm, Extrusion rate 0.030 cm³/s, nozzle height 1.5 mm. each square is 1 cm.

表 4-6、果膠軟糖儲存性試驗之高度變化

Table 4-6. Height change of the storage test of pectin jelly candy

	Storage time (Day)	Height (mm)	Height change (%)
14 % (w/v) Pectin jelly candy	0	20.53 ± 0.10 ^a	0.00 ± 0.00 ^c
	1	20.36 ± 0.13 ^a	- 0.85 ± 0.21 ^c
	2	19.93 ± 0.11 ^b	- 2.91 ± 0.20 ^b
	3	19.51 ± 0.14 ^c	- 4.97 ± 0.28 ^a
	4	19.36 ± 0.04 ^c	- 5.71 ± 0.63 ^a
	5	19.34 ± 0.03 ^c	- 5.79 ± 0.60 ^a
	6	19.33 ± 0.03 ^c	- 5.86 ± 0.58 ^a

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3.

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

表 4-7、果膠軟糖儲存性試驗之水活性測定

Table 4-7. Water active of the storage test of pectin jelly candy

	Storage time (Day)	Water Activity
14 % (w/v) Pectin jelly candy	0	0.652 ± 0.007 ^a
	1	0.636 ± 0.003 ^b
	2	0.579 ± 0.001 ^d
	3	0.568 ± 0.002 ^e
	4	0.596 ± 0.002 ^c
	5	0.593 ± 0.001 ^c
	6	0.594 ± 0.002 ^c

All data is presented by mean ± standard deviation , n = 3.

Means with different letters within the same column are significantly different ($P < 0.05$).

5. 結論

添加不同濃度之果膠利用 3D 列印印製軟糖，開發可以快速凝固且可推疊之 3D 列印食品。綜合結果分析上，添加 14 % (w/v) 之果膠軟糖有精細的目標圖型與結構，皆有達到所設定之目標成型高度，且添加 14 % (w/v) 果膠在流變分析上，皆比其他添加量之果膠有較好的儲存模量與損失模量，在印製圖型上有較佳的結構支撐性，顯示添加 14 % (w/v) 果膠為最理想之果膠添加量。在列印機參數條件之設定以噴頭高度 1.5 mm、印製層高度 1.5 mm、噴頭移動速度 10 mm/s、噴頭直徑 2 mm 及擠出速率為 0.030 cm³/s，為 3D 列印機最佳印製參數條件。保存性試驗上，成型高度在儲存第 3 天後皆沒有顯著之差異，水活性分析則為儲存第 4 天後皆沒有顯著之差異，皆低於微生物生長所需水活性。

故本研究歸納出 3D 列印食品之三項重點 1. 結構支撐性 2. 列印機之印製參數條件 3. 保存性。食品 3D 列印之食品材料必須具有結構支撐性，在印製過程中，可以支撐印製下一層之擠出料重，使得結構不會有塌陷之情況發生。3D 列印機印製參數(噴頭高度、噴頭直徑、印製層高度、噴頭移動速度及擠出速率)也是影響印製圖型之因子。印製成品後，保存性對於印製成品之食品安全性也是考量項目。

故本研究開發出適用於 3D 列印系統之果膠軟糖濃度條件以及列印機印製參數條件，此研究所採用的 14 % (w/v) 高甲氧基果膠可作為 3D 列印食品之基質，且印製出符合消費者之食品，未來可調整材料之配方，作為研發 3D 列印食品之參考。

6. 參考文獻

- 張為憲、李敏雄、呂政義、張永和、陳昭雄、孫璐西、陳怡宏、張基郁、嚴國欽、林至城、林慶文，2004，食品化學。華香園出版社。台北
- 詹曉北，2004，食用膠的生產及應用，中國輕工業出版社，P.58~60，大陸。
- 劉士榮，2005，高分子流變學-塑膠之加工特性，滄海圖書
- 蔡信行、楊靜儀、葉德惠、陳進隆，2002，聚合物化學。新文京出版社，台北市
- 糖果工廠準則，2016，台灣優良食品發展協會
- Attalla, R., Ling, C., & Selvaganapathy, P. (2016). Fabrication and characterization of gels with integrated channels using 3D printing with microfluidic nozzle for tissue engineering applications. *Biomedical microdevices*, 18(1), 17.
- Axelos, M. A. V., & Thibault, J. F. (1991). The chemistry of low-methoxyl pectin gelation. *The chemistry and technology of pectin*, 6, 109-108.
- Barbosa, C. V. (1983). Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *J. Texture Studies.*, 14, 213-234.
- Bussiere, G., & Serpelloni, M. (1985). Confectionery and water activity determination of a w by calculation. In *Properties of Water in Foods* (pp. 627-645). Springer, Dordrecht.
- Candy Fab.(2006). The Candy Fab Project.
- Carr,J.(1996).Pectin and other hydrocolloids in gelled confections.

Manufacturing Confectioner ,76, 55-61.

Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., & Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate polymers*, 161, 118-139.

Chan, S.-Y., & Choo, W.-S. (2013). Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. *Food Chemistry* 141 (2013) 3752–3758

Chang, C., Chen, S., Delgado, V., Hsu, T., Huang, S., Kuo, C., Mao, C., Olive, X., Rodriguez, L., Sepulveda, E., (2014). Additive manufacturing printer system for printing e.g. food product, has processor that provides controller with position coordinates for movement of tool, instructions for exchange of capsule holders , and adjustment of heating device. NATURAL MACHINES LLC (NATU-Nonstandard).

Ciriminna, R., Chavarría-Hernández, N., Inés Rodríguez Hernández, A., & Pagliaro, M. (2015). Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint. *Biofuels, Bioprod. Biorefining*,9(4),368-377

Codex Alimentarius.(2015).General standards for food additives. codex stan 192–1995

Da Silva, J. L., & Rao, M. A. (2006). 11 Pectins: Structure, Functionality, and Uses. *Food polysaccharides and their applications*, 353.

Diaz, J.V., Van Bommel, K.J.C., Noort, M.W., Henket, J., Brier, P., (2014).Preparing Edible Product, Preferably Food Product Including Bakery Product, and Confectionary Product, Involves

Providing Edible Powder Composition, and Subjecting Composition to Selective Laser Sintering. Nederlandse Org Toegepast Natuurwetensch (Nede-C).

do Nascimento, G. E., Simas-Tosin, F. F., Iacomini, M., Gorin, P. A. J., & Cordeiro, L. M. (2016). Rheological behavior of high methoxyl pectin from the pulp of tamarillo fruit (*Solanum betaceum*). *Carbohydrate polymers*, 139, 125-130.

Eidam, D., Kulicke, W. M., Kuhn, K., & Stute, R. (1995). Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids. *Starch-Stärke*, 47(10), 378-384.

Einhorn-Stoll, U. (2018). Pectin-water interactions in foods—From powder to gel. *Food Hydrocolloids*, 78, 109-119.

Godoi, F. C., Prakash, S., & Bhandari, B. R. (2016). 3d printing technologies applied for food design: Status and prospects. *Journal of Food Engineering*, 179, 44-54.

Grassino, A. N., Halambek, J., Djaković, S., Rimac Brnčić, S., Dent, M., & Grabarić, Z. (2016). Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. *Food Hydrocolloids* 52 ,265-274

Grood, J.P.W., Grood, P.J.,(2011). Method and Device for Dispensing a Liquid . Google Patents.

Guimarães, G. C., Coelho Júnior, M. C., & Garcia Rojas, E. E. (2009). Density and Kinematic Viscosity of Pectin Aqueous Solution .*Journal of Chemical & Engineering Data*,54(2),662-667

- Hao, L., Mellor, S., Seaman, O., Henderson, J., Sewell, N., Sloan, M., (2010a). Material characterization and process development for chocolate additive layer manufacturing. *Virtual Phys. Prototype*. 5 (2), 57-64.
- Hao, L., Seaman, O., Mellor, S., Henderson, J., Sewell, N., Sloan, M., (2010b). Extrusion Behavior of Chocolate for Additive Layer Manufacturing, *Innovative Developments in Design and Manufacturing - Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, pp. 245-250.
- Iglesias, M. T., & Lozano, J. E. (2004). Extraction and characterization of sunflower pectin. *Journal of Food Engineering* 62 (3) 215–223.
- Kaya, M., Sousa, A. G., Crépeau, M.-J., Sørensen, S. O., & Ralet, M.-C. (2014). Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction. *Annals of Botany* 114: 1319–1326
- Khalil, S., & Sun, W. (2007). Biopolymer deposition for freeform fabrication of hydrogel tissue constructs. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), 469-478.
- Koubala, B. B., Kansci, G., Mbome, L. I., Crépeau, M.-J., Thibault, J.-F., & Ralet, M.-C. (2008). Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Ame’liore’e” and “Mango” mango peels. *Food Hydrocolloids* 22 , 1345–1351
- Leclere, L., Cutsem, P. V., & Michiels, C. (2013). Anti-cancer activities of pH- or heat-modified pectin. *Frontiers in Pharmacology*, 4.
- Lille, M., Nurmela, A., Nordlund, E., Metsä-Kortelainen, S., & Sozer, N.

- (2018). Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3D printing. *Journal of Food Engineering*, 220, 20-27.
- Lipton, J., Arnold, D., Nigl, F., Lopez, N., Cohen, D., Noren, N., Lipson, H. (2010). Multimaterial food printing with complex internal structure suitable for conventional post-processing. In: 21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - an Additive Manufacturing Conference, SFF 2010, pp. 809-815.
- Mantihal, S., Prakash, S., Godoi, F. C., & Bhandari, B. (2017). Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling. *Innovative food science & emerging technologies*, 44, 21-29.
- May, C. D. (1997). Pectins. In *Thickening and gelling agents for food* (pp. 230-261). Springer, Boston, MA.
- Min, B., Lim, J., Ko, S., Lee, K.-G., Lee, S. H., & Lee, S. (2011). Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural/rheological characterization. *Bioresource Technology* 102 (2011) 3855–3860
- Muhammad, K., Zahari, N. I. M., Gannasin, S. P., Adzahan, N. M., & Bakar, J. (2014). High methoxyl pectin from dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peel. *Food hydrocolloids*, 42, 289-297.
- Murphy, S.V., Atala, A., 2014. 3D bioprinting of tissues and organs. *Nat. Biotech.* 32(8), 773-785.
- Oliveira, T. Í. S., Rosa, M. F., Cavalcante, F. L., Pereira, P. H. F., Moates, G. K., Wellner, N., ... Azeredo, H. M. C. (2016). Optimization of

- pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology. *Food Chemistry*, 198, 113-118
- Peressini, D., Sensidoni, A., & de Cindio, B. (1998). Rheological characterization of traditional and light mayonnaises. *Journal of Food Engineering*, 35(4), 409-417.
- Periard, D., Schaal, N., Schaal, M., Malone, E., Lipson, H. (2007). Printing food. In: 18th Solid Freeform Fabrication Symposium, pp. 564-574. Austin, TX, USA.
- Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2014). Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds. *Carbohydrate Polymers* 101, 786–791
- Prakash, S., Bhandari, B., & Dick, A. (2019). 3D printing of meat :Review. *Meat Science* 153, 35-44
- Sato, A. C., Oliveira, P. R., & Cunha, R. L. (2008). Rheology of mixed pectin solutions. *Food Biophysics*, 3(1), 100.
- Sato, A. C., Oliveira, P. R., & Cunha, R. L. (2008). Rheology of mixed pectin solutions. *Food Biophysics*, 3(1), 100.
- Schaal, N., (2007). Preliminary Experiments with Chocolate.
- Shirazi, S. F. S., Gharekhani, S., Mehrali, M., Yarmand, H., Metselaar, H. S. C., Adib Kadri, N. (2015). A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: Selective laser sintering and ink jet 3D printing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 033502.
- Sousa, A. G., Nielsen, H. L., Armagan, I., Larsen, J., & Sørensen, S. O. (2015). The impact of rhamnogalacturonan-I side chain

- monosaccharides on the rheological properties of citrus pectin. *Food Hydrocolloids*, 47, 130-139.
- Sriamonsak, S. (2003). Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: a review. *Silpakorn Univ. Int. J.*, 3, pp. 206-228
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Freeman press.
- Stephen, A. M., & Phillips, G. O. (2016). *Food polysaccharides and their applications*. CRC press.
- Sun, J., Zhou, W., Huang, D., Fuh, J. Y. H., & Hong, G. S. , (2015). An Overview of 3D Printing Technologies for Food Fabrication. *Food Bioprocess Technology* ,8(8),1605-1615
- Sun, J., Zhou, W., Yan, L., Huang, D., & Lin, L. Y. (2018). Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. *Journal of Food Engineering*, 220, 1-11.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry and uses of pectin — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*,37(1),47-73
- Vogeler, F., Verheecke, W., Voet, A., & Valkenaers, H. (2013). An initial study of aerosol jet® printed interconnections on extrusion-based 3D-printed substrates. *Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering*, 59(11), 689-696.
- Wai, W. W., Alkarkhi, A. F. M., & Easa, A. M. (2010). Effect of extraction conditions on yield and degree of esterification of durian rind pectin: An experimental design. *food and bioproducts processing* 88,209–214

- Wang, J., & Shaw, L. L. (2005). Rheological and extrusion behavior of dental porcelain slurries for rapid prototyping applications. *Materials Science and Engineering: A*, 397(1-2), 314-321.
- Wang, L., Zhang, M., Bhandari, B., & Yang, C. (2018). Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. *Journal of Food Engineering*, 220, 101-108.
- Yang, F., Zhang, M., & Bhandari, B. (2017). Recent development in 3D food printing. *Critical reviews in food science and nutrition*, 57(14), 3145-3153.
- Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B., & Liu, Y. (2018). Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters. *LWT*, 87, 67-76.
- Yapo, B. M. (2009). Biochemical Characteristics and Gelling Capacity of Pectin from Yellow Passion Fruit Rind as Affected by Acid Extractant Nature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1572-1578.
- Yapo, B. M., Robert, C., Etienne, I., Wathelet, B., & Paquot, M. (2007). Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry* 100, 1356–136465
- Oakenfull, D. G. (1991). The chemistry of high-methoxyl pectins. *The chemistry and technology of pectin*, 87-108.