

# 大豆分离蛋白/葡聚糖溶液共混体系溶胶-凝胶转变数学模型选择

朱建华<sup>1</sup>, 赖富饶<sup>2</sup>, 杨晓泉<sup>2</sup>, 齐军茹<sup>2</sup>, 秦美欣<sup>1</sup>

(1. 韶关学院英东食品科学与工程学院, 广东韶关 512005) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:**通过跟踪光学性质白度值变化对大豆分离蛋白(SPI)/葡聚糖(DEXT)溶液共混体系经葡萄糖酸内酯(GDL)诱导溶胶-凝胶转变过程色差亮度( $L^*$ )-凝胶时间( $t$ )关系曲线特征进行分析发现, $L^*-t$ 关系具显著的“S”型规律性。通过6类回归数学模型拟合比较发现不同超声强度处理或大豆分离蛋白-葡聚糖共价复合物(SPI-g-DEXT)添加条件下,Boltzmann 函数数学模型 $L^*=L_2^*+(L_1^*-L_2^*)/(1+\exp((t-t_g)/dt))$ 均具有相关系数 $R^2$ 值最高、模拟值与实际值残差平方和最小、普适性强且函数模型参数对应物理意义明确。采用 Boltzmann 函数可以明确地界定出 $L^*-t$ 曲线的3个特征区域:下平台溶胶区、溶胶凝胶共存转变区和上平台凝胶区。提出了一种基于色差亮度值动态变化分析 SPI/DEXT 溶液共混体系 GDL 诱导溶胶-凝胶转变过程凝胶起始时间、凝胶完成时间和凝胶速度的定量化新方法。

**关键词:**大豆分离蛋白; 葡聚糖; 回归分析; 溶胶-凝胶转变; Boltzmann 函数

文章编号: 1673-9078(2014)12-133-137

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.022

## Selection of a Mathematical Model for the Sol-gel Transition in Soy Protein Isolate/Dextran Mixtures

ZHU Jian-hua<sup>1</sup>, LAI Fu-rao<sup>2</sup>, YANG Xiao-quan<sup>2</sup>, QI Jun-ru<sup>2</sup>, QIN Mei-xin<sup>1</sup>

(1. Yingdong College of Food Science and Technology, Shaoguan College, Guangdong Shaoguan 512005, China)  
(2. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The characteristics of the luminance ( $L^*$ ) vs. gelation time ( $t$ ) curves of glucono delta-lactone (GDL)-induced sol-gel transition in soy protein isolate (SPI)-dextran (DEXT) mixture were analyzed by tracking the luminance values. The results showed that the  $L^*-t$  curves had an “S-shaped” pattern. Six different mathematical regression models were fitted to the  $L^*-t$  curves, and the results were compared. Under sonication treatment at different intensities and after the addition of SPI-graft-DEXT (SPI-g-DEXT) conjugates, the Boltzmann function  $L^* = L_2^* + (L_1^* - L_2^*) / (1 + \exp((t - t_g) / dt))$  was the best fitting model with the highest correlation coefficient  $R^2$ , minimum residual sum of squares (RSS) between the actual and simulated values, strong adaptability, and explicit physical meanings that the corresponding model parameters had. Three areas with specific characteristics of the  $L^*-t$  curves were explicitly designated using the Boltzmann function as follows: lower sol phase, sol/gel phases in coexistence, and upper gel phase. Based on the changes in dynamic luminance, a novel quantitative method for analyzing the initial gelation time, total gelation time, and gelation velocity of the GDL-induced sol-gel transition process in SPI/DEXT mixtures was proposed.

**Key words:** soy protein isolate; dextran; regression analysis; sol-gel transition; Boltzmann function

蛋白与多糖是最常见存在于食品体系中的食品高分子聚合物,二者为构建食品微结构的两大重要基材,其共混体系具热力学不相容特征<sup>[1-3]</sup>。对于热力学不相容的两相或多相生物聚合物共混体系,有效地改善聚

收稿日期: 2014-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(31101215); 广东省高等学校高层次人才项目(粤财教[2013]246号); 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目资助(LYM10120)

作者简介: 朱建华(1978-),男,博士,副教授,研究方向为食品材料科学结构与功能性质

合物组分之间的相容性,控制分散相的形态及其相互凝聚,以及减小分散相的尺度,是实现食品材料功能性优化的关键<sup>[4-5]</sup>。通过改善蛋白-多糖组分间的相容性,并通过凝胶固化控制体系相分离程度、分散相形态及介观尺度以构建预期微结构,成为获得具高品质质构、控释等功能特性结构化凝胶食品产品的理想途径<sup>[6-7]</sup>。蛋白多糖共混凝胶材料的最终微结构取决于相分离和凝胶固化竞争结果,而后者与凝胶起点和凝胶速度直接相关<sup>[8-9]</sup>。因此研究蛋白-多糖溶液共混体系材料的溶胶-凝胶转变模型及诸如凝胶起始点和凝

胶速度及完成时间等特性对合理优化实现冷致凝胶的功能特性具有非常重要意义。

食品蛋白和多糖凝胶起始点的判断通常采用试管倒立法、落球法、U形管法及黏弹性法等评定<sup>[10]</sup>。我们前期大量的实验结果表明, SPI/DEXT 溶液共混体系经 GDL 冷致诱导溶胶-凝胶转变过程的色差亮度值 ( $L^*$ ) 与凝胶时间 ( $t$ ) 的关系曲线均呈“S”形, 迄今为止未见基于色差变化研究蛋白多糖共混溶液体系溶胶-凝胶转变特性相关文献报道。本文针对超声处理及添加 SPI-DEXT 美拉德共价复合物 (SPI-g-DEXT) 条件下处理后 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程  $L^*$ - $t$  关系曲线, 基于最优数学模型需具备相关系数  $R^2$  值最高、模拟值与实际值残差平方和最小、普适性强及函数模型参数对应物理意义明确原则, 确定了最适解析 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变的数学模型。研究结果以期对应用色差变化监控评判蛋白多糖共混体系溶胶-凝胶转变特性和探讨共价复合物增容蛋白多糖共混体系的规律及机制提供理论参考作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

大豆分离蛋白(SPI), 日本不二蛋白制品厂, 蛋白(干基)质量分数为92.0%, 水分质量分数为7.3%; 葡聚糖(DEXT, Mw =100ku): 美国sigma公司; SPI-g-DEXT 共价复合物, 实验室自制, 其余试剂均为分析纯。SP60 型色差计, 美国X-Rite爱色丽SP系列色差仪。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 SPI 及 DEXT 储备液的制备

将 SPI 分别分散于去离子水中, 充分搅拌 3 h 并在 4 °C 条件下过夜以确保 SPI 分子充分水化, 然后于 95 °C 恒温 30 min, 制备的热变性 SPI 储备液质量浓度为(8.8%,  $m/m$ , 本文提及浓度均为质量浓度, 下同)。将分子质量分别为 100 ku 的 DEXT 溶解于去离子水中, 于室温下充分搅拌 30 min 分散溶解后制备得质量浓度为(2.0%)的 DEXT 储备液。

#### 1.2.2 SPI-g-DEXT 美拉德共价复合物的制备及表征

按质量比例分别称取 SPI 和 DEXT, 加入去离子水, 搅拌 2 h 至完全溶解, 添加 0.2%  $\text{NaN}_3$  数滴, 置于 5 °C 过夜; 之后保持恒温 60 °C, 静置加热 12 h 时间后, 得到大豆分离蛋白-葡聚糖共价复合物 (SPI-g-DEXT)。制备出的 SPI-g-DEXT 采用邻苯二甲

醛(OPA)法测定接枝度<sup>[11]</sup>。平行测定三份样品并取平均值, 测定的接枝度值为 37.30%。

#### 1.2.3 SPI-g-DEXT 添加共混工艺及共混溶液的制备

分别将选定浓度 SPI(4.4%), DEXT(1.0%) 和 SPI-g-DEXT (0、0.10%、0.20%、0.30%、0.40%、0.50%) 溶液按预设比例共混制备, 并在漩涡震荡仪上振荡 5 min 以使初始共混溶液宏观相态均匀, 溶液共混温度为室温。

#### 1.2.4 超声处理

将超声探头浸入浓度 SPI(4.4%)/DEXT(1.0%) 共混液样品液面以下 2 cm 并位于液面中间, 同时将盛放样品的烧杯置于冰水浴中, 超声处理时间固定为 10min, 超声处理功率依次为对照 0 W、285 W、380 W、475 W、570 W、665 W。按实验条件处理完毕后于室温下按每 1 mL 样品加入 100  $\mu\text{L}$  0.25% 的 GDL 诱导形成凝胶。

#### 1.2.5 色差性质动态监控

SPI-DEXT 蛋白多糖共混溶液在加入 SPI-g-DEXT 或经超声波处理后, 快速加入 GDL 溶液并振荡均匀, 快速移入比色皿中, 然后用 SP60 型测色色差计测量  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值, 动态跟踪共混溶液溶胶凝胶转变过程宏观形貌亮度变化值。

#### 1.2.6 数据分析和拟合

基于  $L^*$ - $t$  变化关系曲线实验结果, 本研究用 origin Pro9.0 曲线拟合功能分析 SPI/DEXT 共混溶液溶胶-凝胶过程并比较了相关参数, 根据最小二乘法定理, 拟合的最佳状态是各节点的试验值与拟合值的残差平方和为最小, 以及相关系数平方值  $R^2$  趋近于数值 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胶-凝胶转变过程色差亮度-凝胶时间曲线特点

图 1 对应 SPI/DEXT 溶液共混体系添加 GDL 后色差仪实测亮度值随冷致时间变化结果。冷致时间为 0~5 min 区间时, 体系亮度值缓慢上升, 5~15 min 亮度值显著增加, 而 15~90 min 测定时间段色差亮度值呈先缓增, 最后基本保持不变趋势, 表明 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程的光学性质发生了阶段性变化。实验过程统计大量不同超声条件、SPI-g-DEXT 添加后 SPI/DEXT 共混体系溶胶凝胶转变过程的亮度 ( $L^*$ )-凝胶时间 ( $t$ ) 试验结果可以发现, SPI/DEXT 溶液共混体系经葡萄糖酸内酯 GDL 诱导溶

胶-凝胶过程的色差亮度-凝胶时间之间的关系曲线具显著的规律性,即曲线具明显的“S”型特征。形成的“S”型曲线分为三个阶段,其中第一阶段因 GDL 释放的  $H^+$  量不足以引发足够量的蛋白聚集体形成三维网络结构,但聚集体逐渐增加,并致使  $L^*$  缓增阶段。在第二阶段,非常短的  $t$  内  $L^*$  发生急剧变化,表明聚集体数量达到且大部分聚集体参与形成凝胶网络结构,此阶段光学性质发生变化,为溶胶-凝胶转变区。 $L^*-t$  动态拟合曲线二阶非线性常微分方程的拐点位于此转变区中,拐点往往对应于物理上的转向点、转变点、临界分歧点等,它是实际系统性质发生根本变化的关键点,本文中拐点的物理意义为溶胶-凝胶转变过程的凝胶起始点。第三阶段由于基本的凝胶化反应已经完成,剩余少量的蛋白聚集体键联至凝胶网络结构中,因此该阶段  $L^*$  呈先缓增后几乎保持不变趋势。

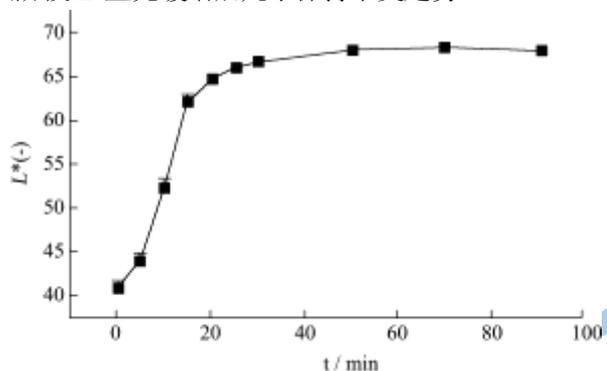


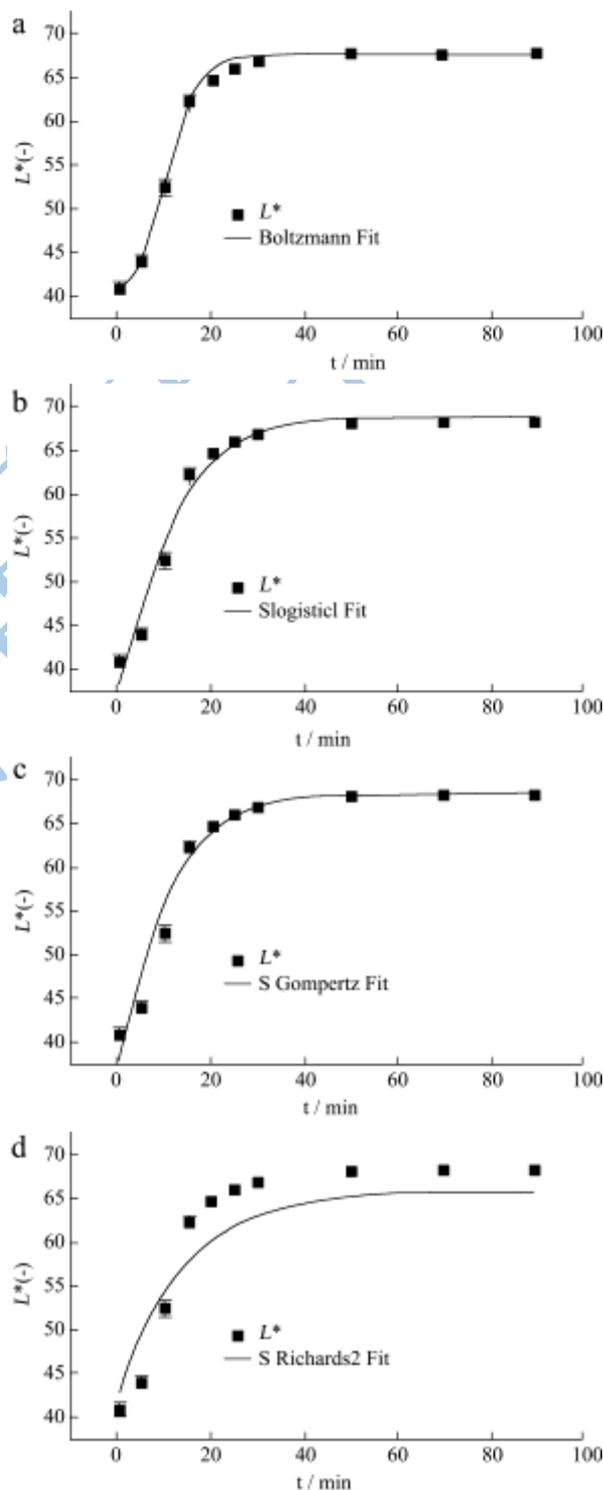
图1 SPI/DEXT 共混体系溶胶凝胶转变动态监控  $L^*-t$  曲线

Fig.1  $L^*-t$  curve for dynamic monitoring of the sol-gel transition in SPI/DEXT mixtures

为了尽可能减少试验误差的影响,在试验过程中需结合宏观动态跟踪结果仔细观察试验现象和凝胶情况,详细记录试验过程的异常情况,如GDL必须低温配制溶液并现配现用,加入蛋白多糖溶液后需快速混合,以保持系统误差的一致性。对于个别存疑的试验结果,如溶胶-凝胶跟踪时间30 min后,将比色皿倒置后样液随比色皿壁下滑样品,可以采用数理统计中异常数据的显著性水平检验的Grubbs检验或Dixon检验等方法进行甄别。合适的SPI/DEXT共混溶液材料的溶胶-凝胶转变过程 $L^*-t$ 拟合曲线模型的选择应符合 $L^*-t$ 关系三阶段变化特征,且拟合度相关系数要高,采用模型各参数的物理意义要明确。

## 2.2 溶胶-凝胶转变过程 $L^*-t$ 曲线数学模型比较

根据溶胶-凝胶转变过程 $L^*-t$ 曲线形状,选择了下列6种具有“S”形的回归函数进行分析。图2为典型溶胶凝胶转变过程 $L^*-t$ 曲线的Boltzmann函数(图2-a)、Logistic 1函数(图2-b)、Gompertz函数(图2-c)、Richards函数(图2-d)、Weibull1函数(图2-e)五种Sigmoidal及Polynomial幂次5多项式(图2-f)拟合的数据优化处理结果。



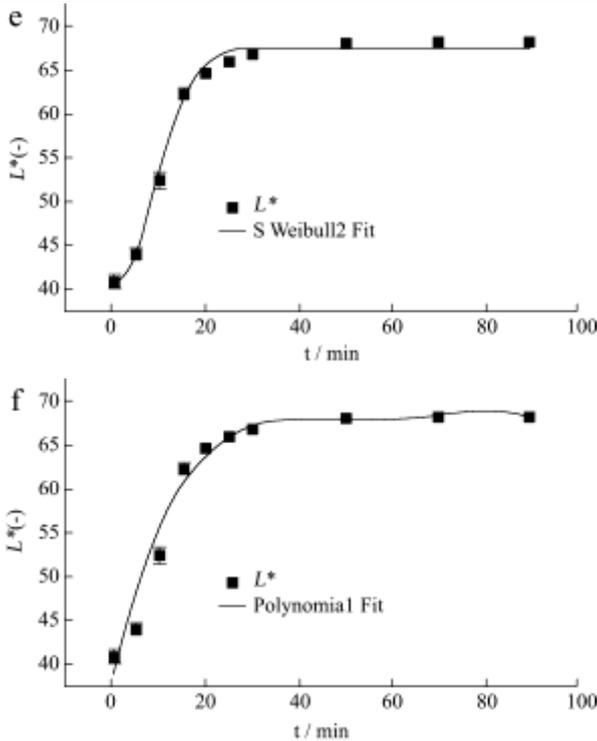


图2 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程  $L^*-t$  曲线拟合结果

Fig.2  $L^*-t$  curve fitting results for typical sol-gel transition process in SPI/DEXT mixtures

注: a, b, c, d, e, f 图分别对应 Boltzmann, Logistic, Gompertz, Richards, Weibull 及 Polynomial 函数拟合结果。

结果表明型溶胶-凝胶转变非线性拟合的 Sigmoidal “S”型函数回归和多项式回归都有较好的拟合性, 但多项式回归会出现多个拐点, 其形状与“S”形曲线差距较大, 当幂次n为5时曲线会发生振荡, 这表明该函数的物理意义不明确。因此后续比较不同回归函数适应性时不包括多项式回归在内。而仅比较 Boltzmann 函数、Logistic 函数、Gompertz 函数、Richards 函数、Weibull 函数的数据优化处理结果。

① Boltzmann 函数:

$$L^* = \frac{\theta_1 - \theta_2}{1 + e^{-(t-\theta_3)/\theta_4}} + \theta_2 \quad (1)$$

② Logistic 函数:

$$L^* = \frac{\theta_1}{1 + e^{-\theta_2(t-\theta_3)}} \quad (2)$$

③ Gompertz 函数:

$$L^* = \theta_1 e^{-\exp(\theta_2 - \theta_3 t)} \quad (3)$$

④ Richards 函数(简称为R):

$$L^* = \theta_1 (1 - \theta_2 e^{\theta_3 - \theta_4 t})^{1/\theta_2} \quad (4)$$

⑤ Weibull 函数(简称为W):

$$L^* = \theta_1 (1 - e^{-(\theta_2(t-\theta_3))^{\theta_4}}) \quad (5)$$

⑥ Polynomial 函数:

$$L^* = \theta_1 + \theta_2 t + \theta_3 t^2 + \theta_4 t^3 + \theta_5 t^4 \quad (6)$$

为了比较不同回归函数对  $L^*-t$  关系曲线普遍适应性, 实验过程选取了添加不同 SPI-g-DEXT 添加量 (0、0.10%、0.20%、0.30%、0.40%、0.50%, 475 W 超声处理 10 min) 及不同超声波功率 (0 W、285 W、380 W、475 W、570 W、665 W, 未添加 SPI-g-DEXT) 对 SPI(4.4%)/DEXT(1.0%) 溶液共混体系溶胶凝胶转变过程  $L^*-t$  关系曲线数据进行分析, 并比较说明各回归函数的特性。

表2 采用不同函数回归时的  $R^2$  值

Table 2  $R^2$  values for regressions using different functions

超声功率	函数模型					
	/W	Boltzmann	Logistic	Gompertz	Richards	Weibull
对照		0.996	0.946	0.940	0.983	0.996
285		0.997	0.944	0.935	0.854	0.997
380		0.997	0.944	0.934	0.990	0.997
475		0.996	0.949	0.940	0.852	0.996
570		0.996	0.958	0.950	0.986	0.995
665		0.995	0.952	0.945	0.981	0.994

表3 采用不同函数回归时 RSS 值比较

Table 3 RSS values for regressions using different functions

超声功率	函数模型					
	/W	Boltzmann	Logistic	Gompertz	Richards	Weibull
对照		9.68	171.12	193.45	53.19	11.78
285		10.53	233.74	275.55	602.81	8.99
380		8.86	238.39	281.45	40.59	7.94
475		15.01	214.64	255.09	613.42	15.02
570		12.31	167.97	198.35	54.79	14.91
665		17.84	192.89	223.32	74.29	21.21

表2和表3为不同超声波功率处理后蛋白多糖溶胶凝胶转变过程 ( $L^* - t$ ) 采用5种不同回归函数分析上述6条  $L^*-t$  关系曲线的相关系数、残差平方和数据比较结果。表4和表5为不同 SPI-g-DEXT 添加处理后蛋白多糖溶胶凝胶转变过程  $L^*-t$  采用5种不同回归函数分析6条不同添加量共价复合物  $L^*-t$  关系曲线的相关系数、残差平方和数据比较结果。从总体来看, 不同功率超声处理和添加不同量 SPI-g-DEXT 后 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程  $L^*-t$  曲线的各拟合函数相关系数  $R^2$  拟合结果值大小排序为:

$$R^2_{Richards} < R^2_{Gompertz} < R^2_{Logistic} < R^2_{Weibull} < R^2_{Boltzmann} \rightarrow 1$$

残差平方和 RSS 值大小排序为:

$$RSS_{Richards} > RSS_{Gompertz} > RSS_{Logistic} > RSS_{Weibull} > RSS_{Boltzmann}$$

Boltzmann 函数回归结果的相关系数优于其它函数，最接近数值1，且残差是所有函数中较小的，表明 Boltzmann 函数是解析 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程  $L^*-t$  关系的最优数学模型，且适应性好。

表 4 采用不同函数回归时的  $R^2$  值

Table 4  $R^2$  values for regressions using different functions

SPI-g-DEXT	函数模型				
	Boltzmann	Logistic	Gompertz	Richards	Weibull
$(m/m)$					
对照	0.996	0.949	0.940	0.852	0.996
+ 0.10%	0.996	0.946	0.940	0.983	0.996
+ 0.20%	0.997	0.944	0.935	0.854	0.997
+ 0.30%	0.997	0.944	0.934	0.990	0.997
+ 0.40%	0.988	0.963	0.956	0.768	0.986
+ 0.50%	0.995	0.952	0.945	0.981	0.994

表 5 采用不同函数回归时 RSS 值比较

Table 5 RSS values for regressions using different functions

SPI-g-DEXT	函数模型				
	Boltzmann	Logistic	Gompertz	Richards	Weibull
$(m/m)$					
对照	15.01	214.64	255.09	613.42	15.02
+ 0.10%	9.68	171.12	193.45	53.19	11.78
+ 0.20%	10.53	233.74	275.55	602.81	8.99
+ 0.30%	8.86	238.39	281.45	40.59	7.94
+ 0.40%	39.70	128.59	153.93	791.01	41.96
+ 0.50%	17.84	192.89	223.32	74.29	21.21

### 2.3 Boltzmann 函数参数在溶胶-凝胶过程物

#### 理意义解析

图 3 为图 1 的 Boltzmann 函数拟合曲线，分析 Boltzmann 函数 (1) 式的 4 个待定系数  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$  和  $\theta_4$  可以发现，当  $t \rightarrow \infty$  时， $y \rightarrow \theta_1$ ，即  $\theta_1$  为 S 形曲线的上平台值；当  $t \rightarrow -\infty$  时， $y \rightarrow \theta_2$ ，即  $\theta_2$  为 S 形曲线的下平台值。 $\theta_4$  表示随着时间的延长，蛋白多糖溶液共混体系从溶胶向凝胶转变的速率， $\theta_4$  值越小，表明发生溶胶-凝胶转变过程越容易。 $\theta_4$  同时也反映了转变时间区范围的大小， $\theta_4$  值越小，则转变时间区范围越小。 $\theta_3$  是 S 形曲线的拐点，是 S 形曲线上、下平台区间 50% 所对应的位置。对于  $L^*-t$  的关系曲线， $\theta_3$  即为凝胶起始点。因此，采用 Boltzmann 函数可以很好地描述  $L^*-t$  曲线的 3 个区域：上平台区（凝胶区）、下平台区（溶胶区）和转变时间区（溶胶凝胶共存区，已经形成三维网络结构，但仍有溶胶存在，局部可流动）。Boltzmann 函数拟合 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程  $L^*-t$  关系表达式为：

$$L^* = L_2^* + (L_1^* - L_2^*) / (1 + \exp((t - t_g) / dt)) \quad (7)$$

式 (7) 中  $L_1^*$ 、 $L_2^*$ 、 $t_g$ 、 $dt$  分别对应方程 (1) 中  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$  和  $\theta_4$ 。综上所述  $L^*-t$  曲线的 Boltzmann 函数数学模型各参数的相对物理意义非常明确，用于评判蛋白多糖共混体系 GDL 诱导发生溶胶-凝胶转变过程特性具有普适性。

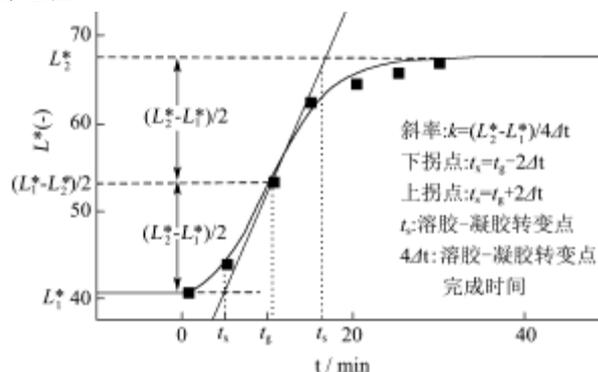


图 3 Boltzmann 函数拟合曲线各系数的物理意义

Fig.3 Physical meanings of the coefficients in the Boltzmann function

### 3 结论

针对 SPI/DEXT 溶液共混体系经 GDL 诱导溶胶-凝胶转变过程，基于色差亮度 ( $L^*$ ) 随凝胶时间 ( $t$ ) 动态变化试验数据的不同拟合函数回归分析结果，构建了  $L^*-t$  关系的最优数学模型：Boltzmann 函数模型。采用 Boltzmann 函数回归时，相关系数  $R^2$  值最接近于数值 1 的，且残差平方和值最小，同时  $L^*-t$  关系的 Boltzmann 拟合函数各参数的物理意义明确，具有显著的拟合优越性。建立了一种研究 SPI/DEXT 经 GDL 冷致诱导溶胶-凝胶过程凝胶起始时间、凝胶完成时间和凝胶速度的量化新方法。

#### 参考文献

- [1] MEZZENGA R, SCHURTENBERGER P, BURBIDGE A, et al. Understanding foods as soft materials [J]. Nature. Mater., 2005, 4(10): 729-740
- [2] VAN DER SMAN R G M., VAN DER GOOT A J. The science of food structuring [J]. Soft Matter, 2009, 3(5): 501-510
- [3] Ubbink J, Burbidge A, Mezzenga R. Food structure and functionality: a soft matter perspective [J]. Soft Matter, 2008, 8(4): 1569-1581
- [4] TURGEON S L, BEAULIEU M, SCHMITT C, et al. Protein-polysaccharide interactions: Phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003, 8(4-5): 401-414

- [5] MATALANIS A, LESMES U, ERIC ANDREW D, et al. Fabrication and characterization of filled hydrogel particles based on sequential segregative and aggregative biopolymer phase separation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(8): 689-701
- [6] KASAPIS S. Phase Separation in Biopolymer Gels: A low- to high-solid exploration of structural morphology and functionality [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2008, 48(4): 341-359
- [7] MCCLEMENTS D, ERIC ANDREW D, YEONHWAP, et al. Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2009, 49(6): 577-603
- [8] DE JONG S, VAN DE VELDE F. The mechanism behind microstructure formation in mixed whey protein-polysaccharide cold-set gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 755-764
- [9] JULIEN P, SEBASTIEN G, VERONIQUE L G. Controlled remodeling of a protein-polysaccharide mixed gel: examples of gelatin-hyaluronic acid mixtures [J]. *Soft Matter*, 2009, 21(5), 4198-4205
- [10] 顾雪蓉.凝胶化学[M].化学工业出版社,2005
- [11] ZHANG Xi, QI Jun-ru., LI Kang-kang, et al. Characterization of soy  $\beta$ -conglycinin-dextran conjugate prepared by Maillard reaction in crowded liquid system [J]. *Food Research International*, 2012, 49(2): 648-654