

基于色差变化研究大豆蛋白/葡聚糖溶液共混体系 溶胶-凝胶转变特性

朱建华¹, 杨晓泉², 齐军茹², 杨晓敏¹

(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: 提出了一种基于色差动态变化分析大豆分离蛋白(SPI)/葡聚糖(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新方法。建立了色差亮度值(L^*)随冷致凝胶时间(t)变化关系的 Boltzmann 函数数学模型: $L^* = L_2^* + (L_1^* - L_2^*) / \{1 + \exp[-(t - t_g) / dt]\}$, 该模型的参数具明确物理意义。应用此模型研究大豆分离蛋白-葡聚糖共价复合物(SPI-g-DEXT)对 SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程特性影响发现: 与对照相比, 添加 0.20% (m/m) SPI-g-DEXT, 凝胶起始点时间被迟滞 1.07 ± 0.21 min, 溶胶-凝胶转变过程完成时间延长了 1.34 ± 0.16 min, 平均凝胶速度降低幅度达 10.5%。当 SPI-g-DEXT 添加量为 0.30%~0.50% (m/m), 与未添加共价复合物对照相比, 凝胶起始点被提前, 凝胶完成时间显著降低, 平均凝胶速度因相分离作用显著增加, 主因共价复合物空间位阻优于增容效应所致, 且上述三参数变化趋势随 SPI-g-DEXT 添加量增加而加剧。

关键词: 大豆分离蛋白; 葡聚糖; 溶胶-凝胶; 转变; Boltzmann 函数

文章编号: 1673-9078(2014)6-1-6

Sol - gel Transition Properties of Soy Protein -dextran Blend Based on Color Dynamic Monitoring

ZHU Jian-hua¹, YANG Xiao-quan², QI Jun-ru², YANG Xiao-min¹

(1. Yingdong Food Science and Technology College, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

(2. School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel method to quantitatively analyze initial gelation time, whole gelation time and gelation velocity of GDL induced soy protein isolate (SPI)/dextran (DEXT) blends solution sol-gel transition process was proposed with dynamic luminance determination. A Boltzmann function model depending on blends luminance (L^*) - gelation time(t) was established as $L^* = L_2^* + (L_1^* - L_2^*) / \{1 + \exp[-(t - t_g) / dt]\}$, which had a clear physical meaning for parameters of this equation. The effect of -SPI-g-DEXT amount (0-0.50%) on sol-gel transition properties of SPI/DEXT was investigated with the above equation. Compared to the control sample, incorporation of 0.20% (m/m) SPI-g-DEXT led to the delay of the initial gelation point by 1.07 ± 0.21 min and extend the time threshold of sol-gel transition process to 1.34 ± 0.16 min, while reduce the average gelation velocity amplitude about 10.5%. Further increase in the SPI-g-DEXT amount to 0.30%~0.50% (m/m) shorted the initial gelation point and the time threshold of sol-gel transition process, but increased the average gelation speed, which was mainly due to space steric hindrance beyond compatibilizing effect produced by relatively higher SPI-g-DEXT amount. In addition, the trends of the above three parameters could be exacerbated with the SPI-g-DEXT amount increase.

Key words: soy bean protein isolated; dextran; 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^[1~3]。对于热力学

收稿日期: 2014-02-05

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

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

不相容的两相或多相生物聚合物共混体系,有效地改善聚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质优化的关键^[4~5]。因此通过改善蛋白-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^[6~7]。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^[8-9]。因此蛋白-多糖溶液共混体系材料的溶胶-凝胶转变起始点和速度的评定对合理优化实现这些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^[10]。我们前期大量的实验结果表明,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)冷致诱导溶胶-凝胶转变过程的色差亮度值与凝胶时间的关系曲线均呈“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。本文首先通过回归拟合分析对建立和解析了溶胶-凝胶转变过程色差亮度值(L^*)与凝胶时间(t)的关系数学模型,并进一步将此模型用于探讨SPI-g-DEXT添加量对SPI/DEXT溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程的凝胶起始点,凝胶完成时间及平均凝胶速度的影响,研究结果以期对应用色差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 原料

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=100 ku),美国sigma公司;葡萄糖酸内酯(GDL),市售;其余试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

色差仪:SP60型,美国X-Rite爱色丽公司。

1.3 试验方法

1.3.1 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

表1 SPI-DEXT共混体系溶胶-凝胶转变过程亮度值随冷致时间测定结果

Table 1 Luminance measurement results of SPI-DEXT blends during sol-gel transition

t/min	0	5	10	15	20	25	30	50	70	90
$L^*(-)$	40.98±0.64	44.04±0.58	52.41±0.94	62.29±0.63	64.68±0.49	65.96±0.27	66.79±0.10	67.93±0.28	68.26±0.18	68.18±0.15

表1 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。

在4 °C条件下过夜以确保SPI分子充分水化,然后与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。

1.3.2 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% NaN₃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^[11]。平行测定三份样品并取平均值,测定的接枝度值为37.30%。

1.3.3 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、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%)溶液按预设比例共混制备,并在室温下漩涡震荡仪上振荡5 min以使初始共混溶液宏观相态均匀。

1.3.4 共混溶液溶胶-凝胶转变过程色差性质动态监控

SPI/DEXT共混溶液在加入SPI-g-DEXT后,加入GDL溶液并振荡均匀,快速移入比色皿中,然后用SP60型色差计测量 L^* 、 a^* 、 b^* 值,动态跟踪共混溶液溶胶-凝胶转变过程亮度(L^*)值。

1.3.5 数据分析和拟合

用Origin Pro 9.0分析SPI/DEXT共混体系溶胶-凝胶过程色差亮度值(L^*)与凝胶时间(t)的关系,并采用最小二乘法原理进行回归拟合。

2 结果与讨论

2.1 溶胶-凝胶转变过程 L^*-t 曲线测定及解析

GDL冷致诱导蛋白溶液凝胶的先决条件是预先使蛋白热变性,然后发生聚集和凝胶^[12]。本文试图利用光学性质变化监控新方法来解析SPI/DEXT共混体系的溶胶-凝胶转变过程。从光学视角来看SPI/DEXT共混溶液可认为是一半透明体系,入射光照到此类体系上时部分光束会发生反射或透射,而反射的最终类

型取决于入射光照射到物体的表面性质,可分为镜面反射和散射。SPI/DEXT 溶液共混体系溶胶-凝胶转变过程从微观结构角度可理解为由一蛋白多糖共混溶液体系首先转变为多尺度蛋白聚集体与多糖共混体系,并最终形成三维凝胶网络结构,此过程中 DEXT 多糖本身不能独立形成凝胶结构。由于 SPI/DEXT 共混溶液未加 GDL 时,光学性质变化主要因溶液中蛋白多糖相分离引起此两种大分子浓度涨落而轻微波动,且不会出现亮度上升趋势。GDL 的加入触发了热变性 SPI 聚集过程,随即 SPI/DEXT 共混溶液的光反射特性发生改变,随 SPI 聚集体尺度的增加,随冷致时间延长,pH 值降低,蛋白聚集体相互链接越完整,微观结构孔隙越小,光束束缚越小,反射光强增加,致使亮度越大。因此提出测定色差变化来定量分析监控蛋白溶胶-凝胶转变过程是合理且可行的。

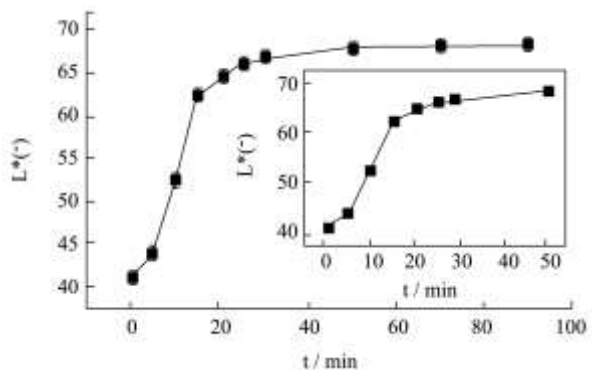


图 1 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程亮度 L^*-t 曲线

Fig.1 The L^*-t curve (A) of SPI/DEXT blend sol-gel transition

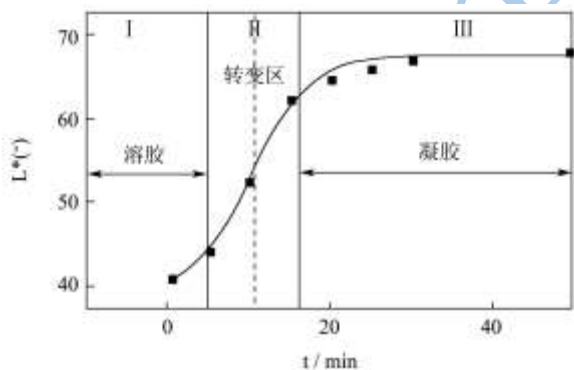


图 2 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程 L^*-t 解析图

Fig.2 L^*-t schematic illustration of SPI/DEXT blend sol-gel transition

2.2 溶胶-凝胶转变过程数学模型选择及分析

为进一步了解 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程亮度值的变化特征,据表 1 测定结果得出 L^*-t 关系曲线(图 1),图 1 内置图为测定结果主要变化时间区间(0~50 min)亮度值随冷致时间关系曲线,该曲线具明显的“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、临界分岔点等,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,即蛋白三维凝胶网络的起始时刻点,与动态流变监控得到的 $G'>G''$ 的时间值相当。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链接至凝胶网络结构中,因此该阶段 L^* 呈先缓增后几乎保持不变趋势。

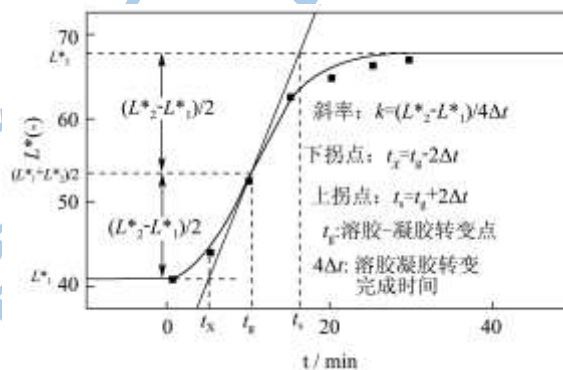


图 3 Boltzmann 函数拟合曲线各系数的物理意义

Fig.3 Physical meaning of coefficients in Boltzmann function

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。材料科学领域类似特征曲线拟合的研究表明用 Boltzmann 函数作为溶胶-凝胶转变起始点拟合曲线模型是可行的^[13]。Origin 软件专门提供了 Boltzmann 函数拟合工具,图 2 为图 1 内置图 0~50 min 范围内 L^*-t 曲线的拟合结果,分为溶胶区(I)、溶胶-凝胶转变区(II)及凝胶区(III)三个阶段。拟合后 L^*-t 关系表达式为:

$$L^* = L_2 + (L_1 - L_2) / \{1 + \exp[(t - t_g) / dt]\} \quad (1)$$

根据式(1)结合图 3,令冷致时间 $t \rightarrow +\infty$,则体系亮度值 $L^* \rightarrow L_2$,它相当于溶胶-凝胶转变曲线的上平台;令冷致时间 $t \rightarrow 0$,则 $L^* \rightarrow L_1$,它相当于转变曲线的下平台,即初始值 Boltzmann 参数 L_1 和 L_2 概括了体系的溶胶-凝胶转变过程亮度值极限水平。 t_g 时的 L^* 值为 $(L_1 + L_2) / 2$,为溶胶-凝胶转变过程的分界点。 $t_s = t_g + 2\Delta t$ 表示上拐点转变时间点, $t_x = t_g - 2\Delta t$ 表示下拐点转变时间点,溶胶-凝胶转变完成时间 $\Delta T = 4\Delta t$

(上拐点转变时间 t_s -下拐点转变时间 t_x)。 Δt 参数与共混体系的蛋白、多糖浓度、GDL 浓度、凝胶温度等诸多因素有关, Δt 表征了溶胶-凝胶转变的时间特性。综上所述 L^*-t 曲线 Boltzmann 函数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。

2.3 SPI-g-DEXT 添加量对溶胶-凝胶转变过程影响

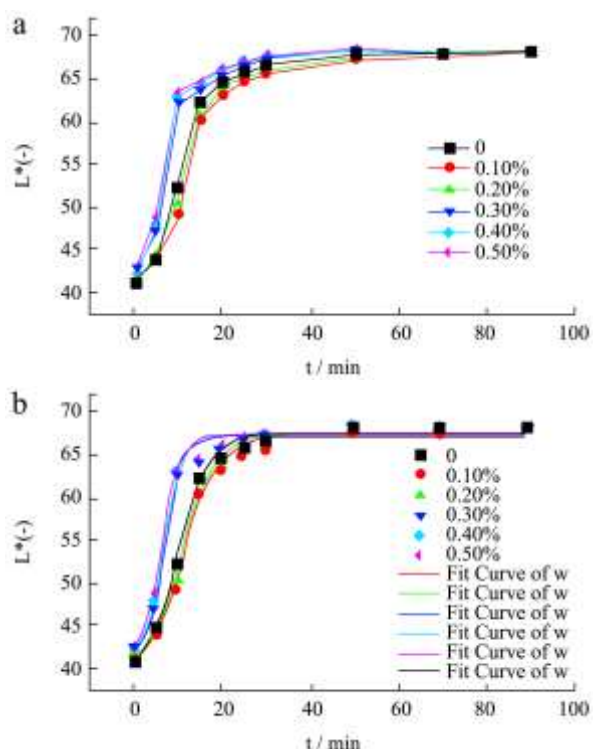


图 4 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程 L^*-t 曲线(a)及相应 Boltzmann 函数拟合结果(b)

Fig.4 The L^*-t curves (a) of SPI/DEXT sol-gel transition and Boltzmann fit results (b)

实验过程选择了 SPI (4.4%) 和 DEXT (1.0%) (Mw=100 ku) 作为蛋白-多糖溶液共混体系的模型体系组分, 通过动态监控色差亮度变化考察了 SPI-g-DEXT 添加量 (0、0.10%、0.20%、0.30%、0.40%、0.50%) 对溶胶-凝胶转变特性的影响。于室温下添加 GDL 后, L^*-t 变化曲线均符合“S”型变化趋势, 因此均可采用 Boltzmann 函数对各组成 L^*-t 曲线进行拟合, 拟合前后结果分别见图 4a 和图 4b, 拟合后各曲线的 $R^2 > 0.990$, 且残差平方和值非常小。

2.3.1 SPI-g-DEXT 添加量对溶胶-凝胶转变过程起始亮度 (L_1^*) 的影响

图 5a 为不同 SPI-g-DEXT 添加量对共混溶液冷致溶胶-凝胶过程下平台亮度值 L_1^* 影响趋势图。由图 5a

可知, 随 SPI-g-DEXT 添加量增加, 亮度值呈缓慢增加趋势, 此过程因 GDL 释放出的 H^+ 较少, 蛋白体系凝胶过程需先经历蛋白聚集过程, 此过程蛋白聚集相对缓慢, SPI-g-DEXT 的增加起到增容剂的作用, 对蛋白-多糖两种大分子形成类似于乳化剂对乳化油和水的作用, 随添加量的增加蛋白多糖界面相对增加, 体系均一性的增加, 因此整体上表现出亮度值的增加。这可能是由于 SPI-g-DEXT 添加量增加时, 蛋白多糖溶液共混体系连续相和分散相和因 SPI-g-DEXT 增容效应增加使共混溶液体系细腻均匀度提升, 致使光反射增强, 使共混溶液亮度增加。

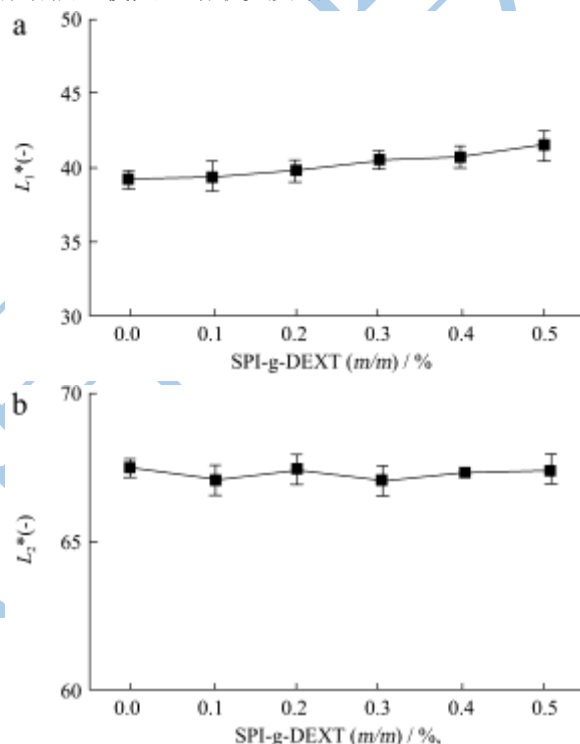


图 5 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程 L_1^*-C (C 为 SPI-g-DEXT 添加量, 下同) 曲线 (a) 及 L_2^*-C 曲线 (b)

Fig.5 The L_1^*-C (a) and L_2^*-C (b) curves of SPI/DEXT blend sol-gel transition

2.3.2 SPI-g-DEXT 添加量对溶胶-凝胶转变过程稳态亮度值 (L_2^*) 的影响

图 5b 为不同 SPI-g-DEXT 添加量对共混溶液冷致过程上平台亮度值影响趋势图。由图 5b 可知, 随 SPI-g-DEXT 添加量增加, 亮度值变化趋势持平, 无明显涨落, 主要是因为随着冷致时间的延长, GDL 释放出的 H^+ 较多, 较高浓度 H^+ 使热变性大豆蛋白多肽链带上足够量的负电荷, 并形成较大排斥力, 进而使蛋白发生聚集, 形成了三维网络体系, 内部微结构不再有明显的变化, 宏观上表现出测得的亮度值为一稳态亮度值。此时维系蛋白-多糖共混凝胶的网络结构主要由大豆分离蛋白浓度主导, 而 SPI-g-DEXT 实验浓

度变化范围对亮度值变化无显著影响。

2.3.3 SPI-g-DEXT 添加量对凝胶起始点的影响

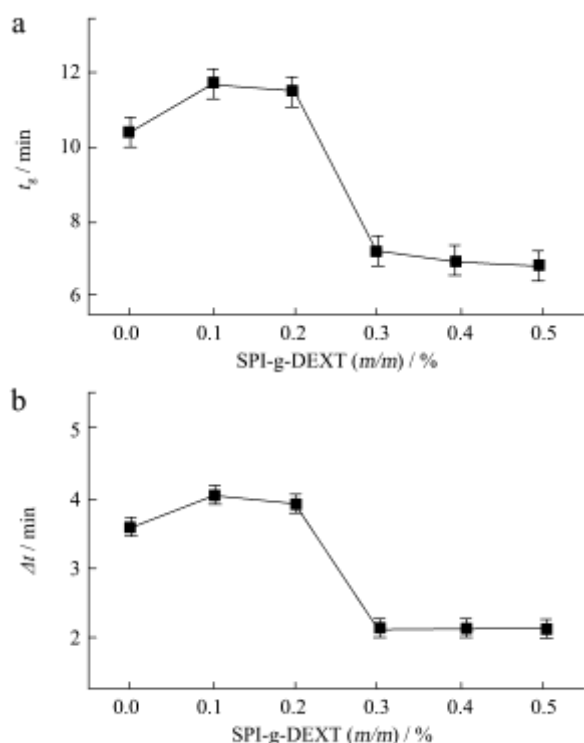


图6 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程 t_g -C 曲线 (a) 及 Δt -C 曲线 (b)

Fig.6 The t_g -C(A) and Δt -C(B) curves of SPI/DEXT blend sol-gel transition

图 6a 为溶胶-凝胶转变过程时间特征值 t_g 随 SPI-g-DEXT 变化的结果图。由图 6a 可知与对照相比, 添加 0.2% 的 SPI-g-DEXT 后, t_g 值显著上升, 凝胶起始点时间被迟滞 1.07 ± 0.21 min。进一步增加 SPI-g-DEXT 的添加量 (0.3%~0.5%) 后, t_g 值由峰值急剧降低, 加快了凝胶网络的形成。上述结果表明 SPI-g-DEXT 添加量对体系溶胶-凝胶转变过程具明显的改变作用。主要因为 SPI-g-DEXT 少量添加后由于增容效应大于位阻效应, 少量添加有利于热变性大豆分离蛋白链的聚集相对较慢, 而添加量高时, 位阻效应增强, 致使共混溶液中具备蛋白浓度增加并加快凝胶网络形成。

2.3.4 SPI-g-DEXT 添加量对溶胶-凝胶转变完成时间的影响

图 6b 为溶胶-凝胶转变过程完成时间值, 随 SPI-g-DEXT 添加量的变化, Δt 值呈先增加而后降低趋势, 此变化趋势与 t_g 值变化相同。与对照相比, 添加 0.20% (m/m) SPI-g-DEXT, 溶胶-凝胶转变过程完成时间延长了 1.34 ± 0.16 min。低添加量的 SPI-g-DEXT 因其增容效应强于位阻效应进而降低了相分离的程

度, 蛋白多肽链间的聚集程度降低, 从而使形成三维网络结构的耗时较长。

2.4.5 SPI-g-DEXT 添加量对溶胶-凝胶过程平均凝胶速度的影响

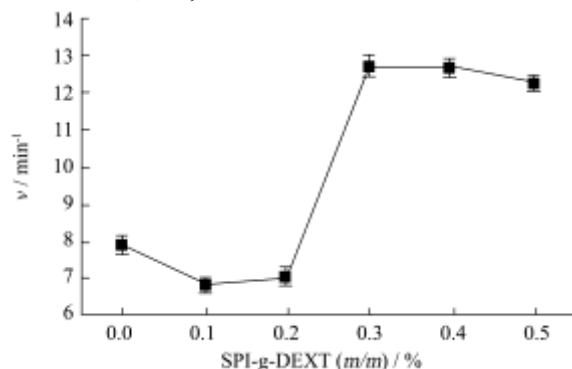


图7 SPI/DEXT 共混体系溶胶-凝胶转变过程 v -C 曲线

Fig.7 The v -C curve of SPI/DEXT blend sol-gel transition

SPI/DEXT 溶液共混体系从加入 GDL 溶液冷致后, 由初始态溶液转变为具三维网络结构的凝胶网络并完成固化阶段的变化率, 被定义为平均凝胶速度。图 7 为添加不同 SPI-g-DEXT 量后平均变化速度的监控结果, 由图 7 可知, 与对照相比, 平均凝胶变化速率呈先降低后增加趋势。添加 0.20% SPI-g-DEXT 后, 平均凝胶速度降低幅度达 10.5%, 此共价复合物添加浓度条件下增容效应延缓了三维网络结构的形成, 致使全部完成凝胶化过程的时间值增加所致。随 SPI-g-DEXT 添加量增加至 0.30%, 平均反应速率显著增加, 主要因为添加 SPI-g-DEXT 量的位阻效应超过了增容效应, 当进一步增加 SPI-g-DEXT 添加量至 0.40%~0.50% 时, 凝胶化平均速率无显著变化, 表明添加 SPI-g-DEXT 至 SPI/DEXT 共混溶液中, 存在一临界值, 低于此值, 增容效应突出, 平均凝胶速度降低, 高于临界值时, 空间位阻效应占优, 导致蛋白局部浓度增加, 反而短时间促成了蛋白三维网络结构的形成, 并表现为平均凝胶速度的增加。

3 结论

基于色差动态变化构建了 SPI/DEXT 溶液共混体系经 GDL 诱导溶胶-凝胶转变过程 L^*t 关系的 Boltzmann 函数模型, 并明确了此模型参数的物理意义, 建立了 SPI/DEXT/GDL 冷致溶胶-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。SPI-g-DEXT 添加对 SPI/DEXT 共混溶液体系 GDL 诱导溶胶-凝胶转变过程有显著的影响作用, 添加 0.10%~0.50% SPI-g-DEXT 至 SPI/DEXT 共混溶液体系中, 样品溶胶-凝胶转变过程 L^*t 均有高度 Boltzmann 函数曲线特征, 且相关系数 R^2 大于 0.990。

随 SPI-g-DEXT 添加量增加 (0.10%~0.20%), 与对照样相比凝胶起始点, 凝胶起始点被迟滞, 凝胶完成时间显著增加, 并明显降低了平均凝胶速率; SPI-g-DEXT 添加量 > 0.30% 时, 凝胶起始点被提前, 凝胶完成时间显著降低, 平均凝胶速度因相分离作用显著增加。

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. C. 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, YEONHWA P, 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
GU Xue-rong. *Gel Chemistry*[M]. Chemistry Industry Press, 2005
- [11] ZHANG Xi, QI Jun-ru, LI Kang-kang, et al. Characterization of soy β -conglycinin-dextran conjugate prepared by Maillard reaction in crowded liquid system [J]. *Food Research International*, 2012, 49(2): 648-654
- [12] GU Xin, CAMPBELL L J, EUSTON S R. Influence of sugars on the characteristics of glucono- δ -lactone-induced soy protein isolate gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(2): 314-326
- [13] REN Xu, POPE E J A. Structural evolution of soy l-gel systems through viscosity measurement [J]. *J. N. on-Cryst Solids*, 1988, 106(1-3): 242-245