

基于近红外光谱的甜菊糖吸湿过程表征及 莱鲍迪苷 A 含量快速测定的研究

高乐乐¹, 钟亮¹, 董海玲¹, 来雨强⁵, 李连^{1, 3*}, 臧恒昌^{1, 2, 3, 4*}

1. 山东大学齐鲁医学院药学院, 山东 济南 250012
2. 山东大学国家糖工程技术研究中心, 山东 济南 250012
3. 山东大学化学生物学教育部重点实验室, 山东 济南 250012
4. 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 青海 西宁 810008
5. 山东圣旺药业股份有限公司, 山东 济宁 273100

摘要 作为一种绿色安全的食品药品配料, 甜菊糖具有广阔的应用前景, 然而吸湿性是其面临的一大难题, 同时也是大多数制剂原辅料普遍存在的问题, 研究分析吸湿的过程状态并提出针对性解决办法具有重要的理论意义和应用价值。利用近红外光谱分析技术结合化学计量学方法对甜菊糖吸湿过程进行表征、解析, 从而揭示吸湿过程中水的吸附方式和键合作用; 通过吸湿过程光谱并采用外部参数正交(EPO)算法消除样品中水分的影响, 建立甜菊糖中莱鲍迪苷 A(RA)含量的快速分析方法。研究表明, 甜菊糖吸湿过程初始, 水分子迅速吸附在甜菊糖粉末表面形成单分子层; 之后, 表面吸附位点变少, 吸湿速率明显变慢, 水分子将同时吸附在单分子层之上; 最后, 甜菊糖整体吸湿达到饱和状态, 含水量保持稳定。揭示水分吸收规律后, 利用 EPO 算法建立 RA 定量模型, 模型外部测试集的均方根误差、决定系数和预测相对标准偏差分别为 0.669 5%, 0.957 0 和 4.336 8, 与未使用水分校正所建模型相比有较大提升, 表明 EPO 算法可以有效去除吸湿的影响。该研究利用近红外光谱技术对甜菊糖吸湿过程中水的变化进行了表征, 同时利用 EPO 算法有效消除吸湿的影响, 实现对甜菊糖成品中 RA 的快速测定, 为其进一步的研究和使用提供参考。

关键词 甜菊糖; 近红外光谱; 吸湿性; 二维相关光谱分析; 外部正交算法

中图分类号: O657.33 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0415-08

引言

莱鲍迪苷 A(rebaudioside A, RA)是新型天然甜味剂甜菊糖苷的主要成分, 甜菊糖苷提取自菊科植物甜叶菊的叶片, 以其高甜度、低热量、味质好、无毒副作用等特点, 在食品、药品工业中得到了广泛应用, 被国际上誉为“世界第三糖源”。作为新糖源, 目前报道的甜菊糖生物活性非常广泛, 主要有调节糖代谢、增强心血管系统和肾脏功能、抗菌抗病毒、抗炎等^[1]。然而, 与大多数制剂原辅料相同, RA 具有较强的吸湿性, 在与空气接触时极易吸湿, 导致黏性增加, 从而容易造成结块、增重、色泽加深等问题, 进而影响产品质量。吸湿问题一直是生产工作中较为普遍的难题, 研究分析物质

吸湿的过程, 对于确定储存条件、制定生产工艺、选择包装方法、预测产品稳定性等具有重要的理论意义和应用价值。

近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)主要表征有机物含氢基团的倍频和合频吸收, 已用于研究各种物质的氢键水合作用。已有研究证明采用 NIRS 表征吸湿过程是可行的, 但对于甜菊糖吸湿过程的光谱表征还没有相关报道。本研究利用 NIRS 对甜菊糖的吸湿过程进行表征, 从分子水平揭示水的吸附方式和键合作用, 更深层次地解释吸湿过程, 为确定生产周期、建立防潮技术等提供参考。由于吸湿水分, 甜菊糖的光谱发生变化常常导致模型预测不准确, 外部参数正交(external parameter orthogonalisation, EPO)方法是基于主成分分析(principal component analysis, PCA)把所有光谱投影到不需要干扰变量(如水分、温度)的正交空间

收稿日期: 2020-12-24, 修订日期: 2021-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1711200), 山东大学基础研究基金项目(2019GN092), 国家重大创新项目(2018ZX09201010), 山东省重大创新项目(2018CXGC1405)资助

作者简介: 高乐乐, 女, 1995年生, 山东大学齐鲁医学院药学院博士研究生 e-mail: 1597676712@qq.com

* 通讯作者 e-mail: lilian@sdu.edu.cn; zanghew@126.com

从而达到扣除无用信息的作用^[2-3], 本研究可以用此方法消除吸湿对定量分析模型的影响。过去 EPO 算法在构建外部干扰因素时, 仅靠几种限定的人为线性变化, 忽略实际应用的复杂性。本研究利用 NIRS 结合化学计量学方法以及重量分析法对甜菊糖的吸湿过程进行表征, 进而将上述的吸湿全过程作为变量构建正交光谱矩阵, 从而获得外部参数的所有信息, 有效消除水分对 RA 含量测定的影响, 最终建立近红外定量预测模型。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Antaris II 傅里叶变换近红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA), 附件配置: 漫反射积分球模块, 10 mm 样品杯, RESULT-Integration 近红外光谱采集软件; 分析天平 BSA224S-CW(赛多利斯科学仪器有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9240A(上海精宏实验设备有限公司)。

不同 RA 含量的甜菊糖样品由山东圣旺药业股份有限公司提供, 按照《中华人民共和国国家标准(GB 8270—2014)》中甜菊糖苷检测方法测量得到 RA 的含量(质量分数, 以干基计), 样品为白色结晶性粉末, 规定含水量不得超过 5.0%。

1.2 样品

吸湿过程表征: 精密称定干燥至恒重的样品 1 g(M_0)放入扁形称量瓶中, 称定称量瓶与样品的质量(M_i), 称量瓶盖打开并放置于恒温恒湿环境中模拟实际贮存环境进行吸湿, 此过程共持续 4 h。样品每隔 10 min 精密称定称量瓶与样品的质量(M_i), 根据不同时间点下的质量变化, 计算该时间点的吸湿率, 并以吸湿时间为横坐标, 吸湿百分率为纵坐标, 绘制吸湿动力学曲线^[4-5]。实验在 3 d 内重复 3 次, 取三次实验的平均值作为原始数据。吸湿率计算如式(1)所示

$$\text{吸湿百分率} = \left[\frac{(M_i - M_0)}{M_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, M_0 为精密称定的初始干燥失重样品质量; M_i 为称量瓶与初始样品的总质量; M_i 为不同时间点称量瓶与样品的总质量, $i=0, 10, 20, \dots, 240$ min, i 的间隔为 10 min, 共持续 4 h。

含量快速测定样品: 为了获得相似的预测精度, 高中低含量样品的均匀分布必不可少, 准备 RA 含量在 90.26%~98.29% 范围内的 55 份样品, 密封储存, 备用。

1.3 光谱采集

吸湿样品每隔 10 min 装于样品杯中(与重量法时间点相对应), 利用近红外光谱仪积分球模块采集样品近红外漫反射光谱, 每个样品重复采集 3 次, 取平均光谱作为样品原始光谱, 以空气为参比, 每小时采集一次背景光谱, 光谱采集参数设置: 扫描范围为 10 000~4 000 cm^{-1} (在本研究中转化为波长), 分辨率 8 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 增益 2x。用于含量测定的 55 份样品按照上述同样的仪器参数采集光谱。

1.4 数据处理

对于甜菊糖吸湿过程, 本研究从吸湿开始到结束共得到

25 幅光谱, 分别利用二阶导数、PCA 和二维相关光谱分析(two-dimensional correlation spectroscopy, 2D-COS)进行吸湿过程水分的定性分析, 从而揭示水的吸附方式以及键合作用。

对于甜菊糖 RA 含量的快速测定, 本研究共得到 55 幅光谱, 利用偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)算法, 将样品的近红外光谱数据与其对应的 RA 含量数据相关联, 建立 RA 的定量分析模型。具体操作: (1)利用 SPXY(sample set partitioning based on joint x-y distance)分类方法按照 4:1 的比例将 50 幅光谱分为校正集、验证集, 另有 5 份样品作为外部测试集; (2)使用 EPO 算法对光谱进行预处理, 通过第一部分吸湿过程的光谱构建干扰变量, 以消除吸湿水分的影响; (3)采用模型评价参数校正均方根误差(RMSEC)、验证均方根误差(RMSEP)、校正集决定系数 R_{cal}^2 、验证集决定系数 R_{val}^2 对模型的预测能力进行评价, 通常 RMSE 值越小, R^2 越大, 说明模型越稳定, 模型预测的准确性和可靠性越好; (4)为进一步评价模型的预测能力, 采用预测相对标准偏差(residual prediction deviation, RPD), 通常 $\text{RPD} > 3$ 表示模型预测准确性较高。

数据采用 Matlab2016b(Mathworks Inc., 美国), SPSS Statistics 20.0(IBM, 美国)以及 2D Shige 软件(森田学理大学, 日本)进行处理。

1.4.1 EPO 算法流程

EPO 针对外部干扰变量如湿度、温度等单独构建影响模型, 只对代表性样品进行测试, 从而大大降低模型建立的复杂度。在本研究中, 主要运用此算法消除甜菊糖吸湿对光谱造成的影响^[6]。在矩阵形式下, 原始光谱矩阵 $\mathbf{X}(m \times n)$ 可以表示为式(2)

$$\mathbf{X} = \mathbf{XC} + \mathbf{XQ} + \mathbf{R} \quad (2)$$

式(2)中, \mathbf{C} 为光谱有用部分的投影矩阵($n \times n$): 有用光谱矩阵 $\mathbf{X}' = \mathbf{XC}$; \mathbf{Q} 为光谱中受水分影响的无用部分的投影矩阵($n \times n$): 无用光谱矩阵 $\mathbf{X}'' = \mathbf{XQ}$; \mathbf{R} 为残差矩阵($m \times n$)。

EPO 的目的是获得有用的光谱 $\mathbf{X}' = \mathbf{XC}$, 矩阵 \mathbf{C} 的求取是关键, 具体方法为^[7]:

(1) 计算外部参数的差异光谱矩阵 \mathbf{D} , $\mathbf{D} = \mathbf{X}_i - \mathbf{X}_0$, 本研究利用第一部分吸湿全过程的光谱变化构建差异光谱矩阵, 克服了过去单一线性变化的局限;

(2) 对 \mathbf{D} 进行 PCA 分析, $\mathbf{D} = \mathbf{TP}^T$, \mathbf{P} 为载荷矩阵;

(3) 定义因子个数 c , 得到 \mathbf{P}_c 子载荷矩阵, 原则上 c 为 \mathbf{P} 的前几列, 占据总体的 99% 以上;

(4) 通过 \mathbf{PP}^T 计算 \mathbf{Q} 无用信息投影矩阵;

(5) 计算有用信息投影矩阵 $\mathbf{C} = \mathbf{I} - \mathbf{Q}$, \mathbf{I} 为单位矩阵;

(6) 对原始光谱数据进行变换 $\mathbf{X}' = \mathbf{XC}$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸湿数据解析

2.1.1 吸湿曲线

甜菊糖的吸湿曲线如图 1 所示, 含水量随着时间延长逐渐增加并最终因饱和和吸附而保持不变。吸湿曲线在刚开始上

升较陡，吸湿速率较快；之后曲线上升逐渐平缓，吸湿速率较慢；最后逐渐达到平衡状态。

2.1.2 吸湿模型

为了使吸湿数据更为直观准确，利用 SPSS 20.0 软件对吸湿数据做二项式回归曲线拟合，确定吸湿动力学模型^[8]。得到的吸湿方程为 $F=at^2+bt+c(a<0)$ ，决定系数 R^2 越接近 1，说明模型拟合越好，吸湿曲线适应性强^[9]。对其进行两次一阶求导，得到吸湿速度方程 $v=dF/dt=2at+b$ 、吸湿加速度方程 $v'=dv/vt=2a$ 。

吸湿刚开始时 $t=0$ ， $v_0=b$ ，吸湿平衡时间 $t'=-b/2a$ ，由表 1 甜菊糖吸湿动力学模型可知，甜菊糖吸湿作用在 191 min 达到平衡，平衡含水量为 7.538%。

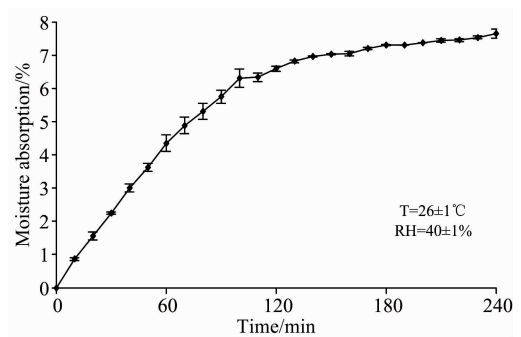


图 1 甜菊糖的吸湿曲线

Fig. 1 Moisture absorption curve of stevia

表 1 甜菊糖的吸湿动力学模型

Table 1 Moisture absorption kinetic model of stevia

样品	吸湿方程	R^2	吸湿速度方程	吸湿初始速度 / (% · min ⁻¹)	吸湿加速度 / (% · min ⁻¹)	吸湿平衡时间 / min	平衡含水量 / %
甜菊糖	$y=-0.0002t^2+0.0764t+0.2422$	0.9902	$v=-0.0004t+0.0764$	0.0764	-0.0004	191	7.538

2.2 光谱解析

2.2.1 吸湿过程光谱

在近红外区域，OH 具有两个特征吸收带，其峰值分别位于 1 420 nm (第一倍频) 和 1 920 nm (组合频) 左右，这些吸收带较强，尤其是 OH 的组合频区域，其确切位置和宽度会随化学和物理环境而略有变化。图 2(a) 为甜菊糖样品在吸湿过程中的原始光谱，可以看出在不同的水分水平下，样品的光谱特征有显著差异。图 2(b) 为原始光谱经多元散射校正 (multiple scattering correction, MSC) 处理后的光谱，该方法

可有效消除基线漂移，消除因颗粒大小不同而对光谱引起的影响，随后的数据均以此为基础进行分析。图 2(c) 为 OH 的组合频区域局部放大图，其峰值随着吸湿时间延长不断增加，表明吸湿过程水分在不断增多。图 2(d) 为其对应的二阶导数光谱，1 911 nm 主要与表面水有关，而 1 944 nm 与结合水有关^[10]，表面水为直接吸附在物质上的水分子，结合水为吸附在表面水之上的水分子。吸湿前 1 h，1 911 nm 处的表面水峰值 (绝对值) 迅速升高，而在之后变化趋势不明显，这可能意味着吸湿刚开始水分子迅速吸附在甜菊糖粉末表面；之

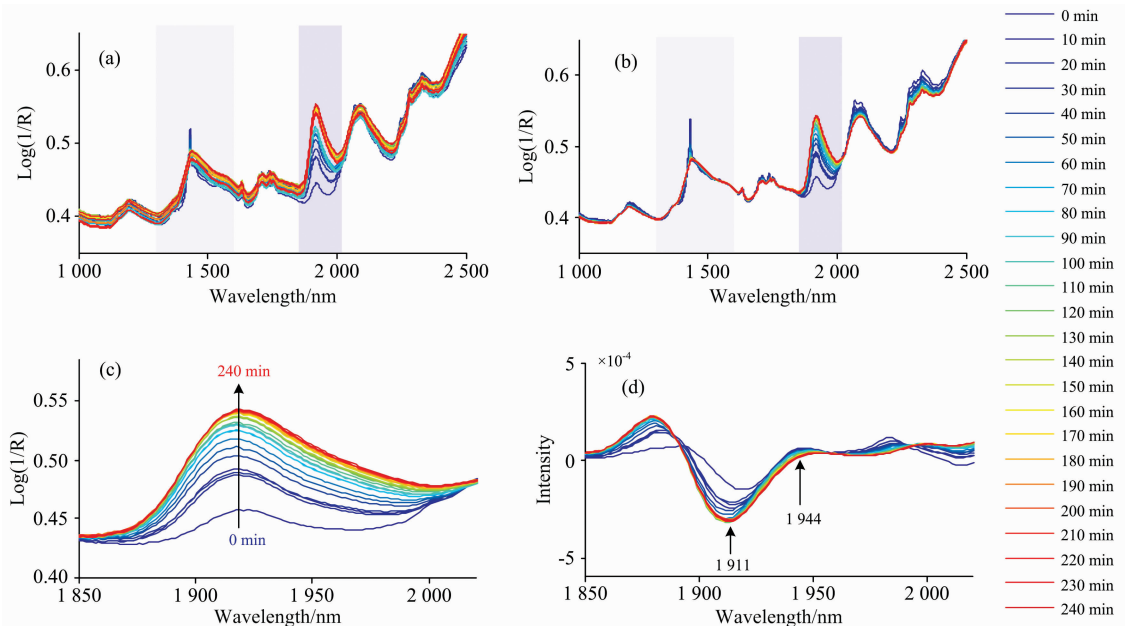


图 2 甜菊糖吸湿过程的光谱变化

(a): 原始光谱; (b): 多元散射校正的光谱; (c): OH 的组合频区域局部放大图; (d): OH 的组合频区域二阶导数光谱

Fig. 2 Spectral changes of stevia during moisture absorption

(a): Raw spectra; (b): Multivariate scatter correction spectra; (c): A magnified plot at 1 850~2 050 nm; (d): Second derivative spectra of 1 850~2 050 nm

后, 表面吸附位点减少, 吸湿速率明显变慢; 已被吸附的水分子也具有吸附能力, 额外的水分子将同时在表面附加吸附, 形成不易消散的结合水, 结合吸湿曲线可知此过程持续 2 h, 190 min 以后甜菊糖总体吸附达到饱和, 吸湿量不再

增加^[12]。

2.2.2 含量测定光谱

55 份不同 RA 含量的甜菊糖光谱如图 3 所示, (a) 为原始近红外光谱图, (b) 为经过 MSC 处理之后的光谱图。

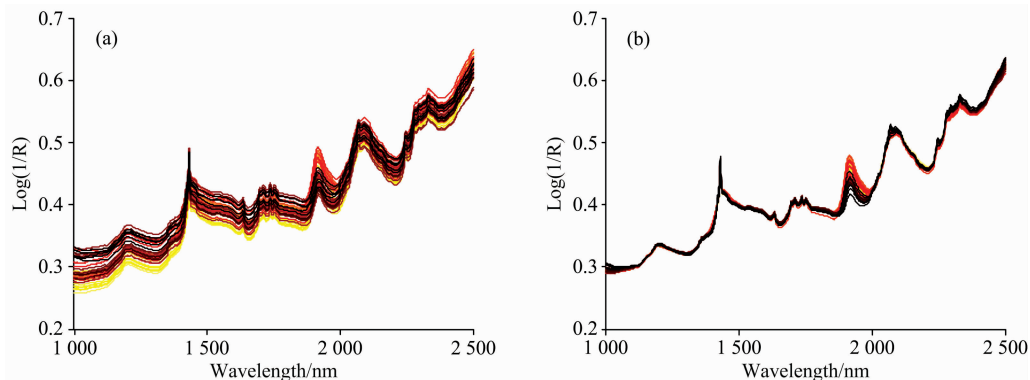


图 3 55 份不同 RA 含量的甜菊糖样品光谱图

(a): 原始光谱; (b): MSC 处理之后的光谱

Fig. 3 Spectra of 55 stevia samples with different RA content

(a): Raw spectra; (b): Spectra after MSC processing

2.3 主成分分析

为了明确甜菊糖吸湿过程中水分子的变化情况, 对 OH 的组合频区域进行了 PCA, 图 4 分别显示了吸湿过程光谱的前两个主成分的得分和载荷。

第一个主成分得分变化趋势如图 4(a) 所示为逐渐增加而后趋于平稳, 与吸湿曲线相吻合, 其载荷特征在图 4(b) 为以 1 921 nm 为中心的宽峰。第一主成分贡献率为 99.28%,

可以认为第一主成分解释为吸湿过程的含水量变化。

第二主成分得分如图 4(c) 所示, 有先降低再升高, 然后趋于稳定的趋势, 其载荷图 4(d) 在 1 905 nm 处以负峰为主, 在 1 944 nm 处以正峰为主, 其特征分别是氢键较弱的表面水和氢键较强的结合水。第二个主成分贡献率为 0.66%, 整个吸湿过程可分为三个区域, 前 1 h 和中间 2 h 以及最后 1 h, 可以认为吸湿刚开始表面水较多, 随着吸湿进行, 结合水

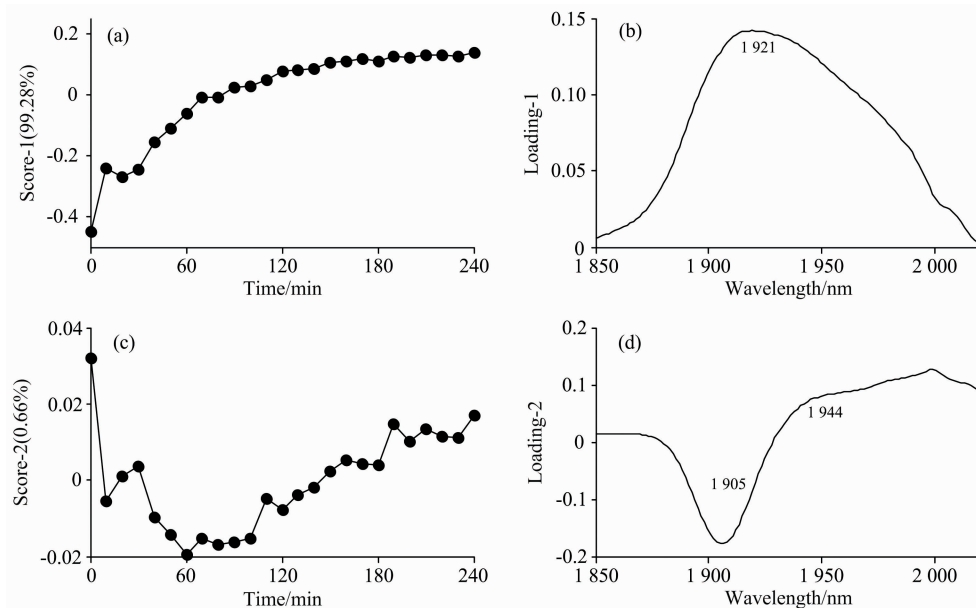


图 4 OH 的组合频区域吸湿过程前两个主成分的得分与载荷

(a): 第一主成分得分; (b): 第一主成分载荷; (c): 第二主成分得分; (d): 第二主成分载荷

Fig. 4 Scores and loadings of the first two principal components in the combination bands of OH in the moisture absorption process

(a): Scores of the first principal component; (b): Loadings of the first principal component; (c): Scores of the second principal component; (d): Loadings of the second principal component

增多, 最后整体吸附达到饱和而趋于稳定。

2.4 二维相关光谱分析

为了进一步探究甜菊糖吸湿过程中水的细微变化, 在 PCA 得到的吸湿过程三阶段的基础上进行二维相关光谱 (2D-COS) 分析。

图 5 分别为吸湿 1 h、中间 2 h 以及最后 1 h 的同步谱与异步谱, 红色实线表示正号, 蓝色虚线表示负号。在图 5(a1) 中, 同步光谱在 1 911 nm 左右出现自相关峰, 代表水的弱氢键; 在图 5(b2) 中, 自相关峰在 1 936 nm 出现, 自相关峰红移表明形成了更多的氢键, 这代表更多的结合水发挥作用; 在图 5(c1) 中, 自相关峰位置不变, 提示吸附饱和。与此同时在 1 885 和 1 936 nm 处出现了负交叉峰, 表明 1 885 nm 的

自由水与 1 936 nm 的结合水变化趋势相反, 自由水随着吸湿不断减少, 而结合水增多。

根据 Noda^[12] 规则, 图 5(a2) 吸湿开始 1 h 和 (b2) 吸湿开始 2 h 中异步光谱显示的光谱变化序列如下: 吸湿 1 h 时 $1\ 911\ \text{nm} > 1\ 890\ \text{nm}$, 相比于自由水, 水更容易与甜菊糖结合形成表面水; 吸湿中间 2 h, $1\ 944\ \text{nm} < 1\ 905\ \text{nm}$, 尽管此过程已有大量的结合水, 但水依然更容易与甜菊糖形成表面水, 表面水氢键作用力强于结合水。随着吸湿进行, 甜菊糖表面吸附位点变少, 吸附速率明显变慢。最后 1 h 的异步光谱图 5(c2) 吸湿最后 1 h 异步光谱显示噪声谱附近的零相关强度, 此过程甜菊糖整体吸附饱和。

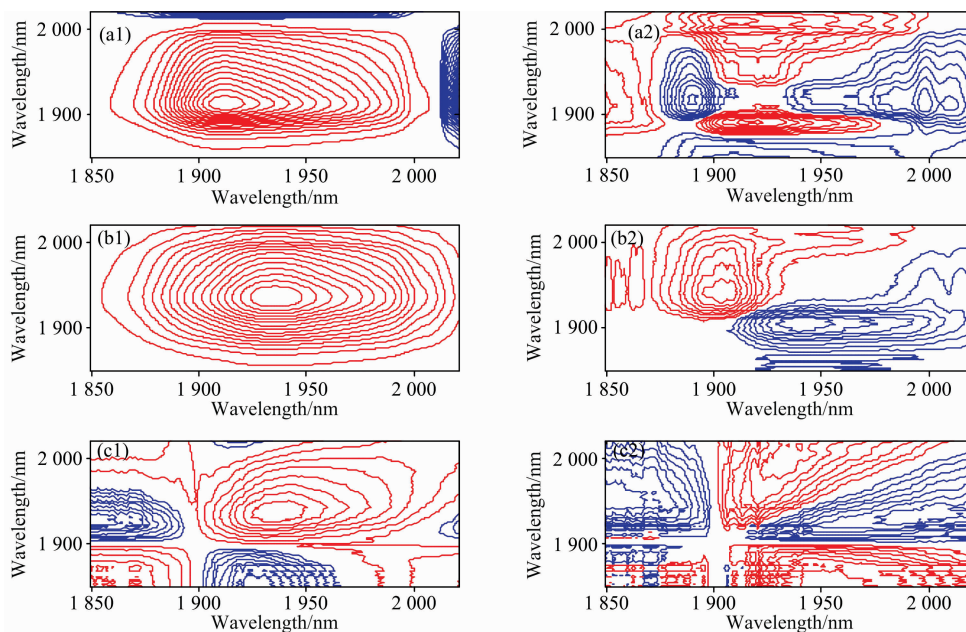


图 5 甜菊糖吸湿的二维相关同步光谱 (1) 与异步光谱 (2)

(a1, a2): 吸湿前 1 h; (b1, b2): 中间 2 h; (c1, c2): 最后 1 h

Fig. 5 Synchronous (1) and asynchronous (2) 2D correlation spectra of the stevia moisture absorption process

The first hour (a1, a2) the middle two hours (b1, b2) and the last hour (c1, c2)

2.5 RA 含量预测模型建立

EPO 通过消减水分影响的光谱信息, 剔除吸湿对其近红外光谱的影响, 图 6(b) 为吸湿过程差异光谱图, 从图中可以看出, OH 的组合频区域变化最为明显, 符合实际吸湿情况。接着对其进行 PCA 投影无关的正交空间, 本模型中需要优化的参数是 EPO 因子个数 c 和 PLSR 的潜在变量数 LVs, 通过样品集的交叉验证均方根误差 (RMSECV) 值进行优化以提高 EPO-PLSR 模型的预测精度, 不同 c 和 LVs 的组合所产生的交叉验证误差如图 6(c) 所示, 结果表明, 在 1 个因子作用下时 RMSECV 值最小, 所以最终选择 $c=1$ 。最后通过扣除无用矩阵, 得到的有用光谱如图 6(d) 所示, 与没有进行水分校正的光谱图 6(a) 相比, 水分引起的光谱变化减小, 光谱的重复性更好。

2.5.1 模型建立

在 RA 的 NIRS 定量模型的建模过程中, RMSECV 随着

LVs 的变化如图 7(a) 所示。通过模型优化, 最终以 EPO+MSC 组合方法对样品的原始近红外光谱进行预处理, 选定最佳主成分数为 5, 建立甜菊糖 RA 含量的 NIRS 定量分析模型, 模型结果图 7(b) 所示, 校正集和验证集的参考值与预测值在 1:1 直线两侧对称且紧密分布, 且 RMSEC, RMSEP, R_{cal}^2 , R_{val}^2 分别为 0.278 9, 0.291 0, 0.988 7 和 0.989 5, 模型性能较好。

2.5.2 模型验证

选取不用于建模的外部测试集样品, 以建立的定量分析模型预测 RA 含量, 由表 2 可知, 与未使用水分校正方法相比, 使用 EPO 算法的 RA 定量分析模型预测值和参考值更为接近且两组数值之间无显著性差异, 预测误差明显更小, RPD 值大于 3, 以上结果说明 EPO 对水分有较好的校正效果, 可以用来消除吸湿对近红外光谱预测带来的影响, 提高模型预测的准确度。

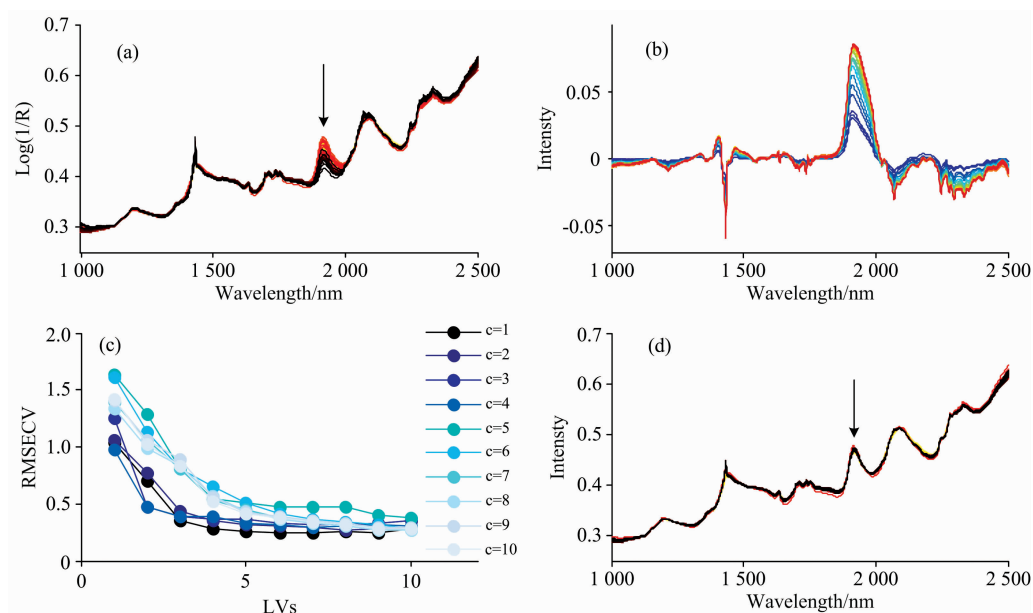


图 6 外部参数正交化(EPO)算法的运行过程示意图

(a): EPO 转换前的光谱; (b): 甜菊糖吸湿过程的差异光谱图;
(c): 不同的 c 和 LVs 的组合所产生的交叉验证误差图; (d): EPO 转换后的光谱

Fig. 6 Schematic diagram of the calculation process of the EPO algorithm

(a): The spectra before EPO correction; (b): The difference spectra of the stevia moisture absorption process;
(c): The cross-validation error graph generated by different combinations of c and LVs; (d): The spectra after EPO correction

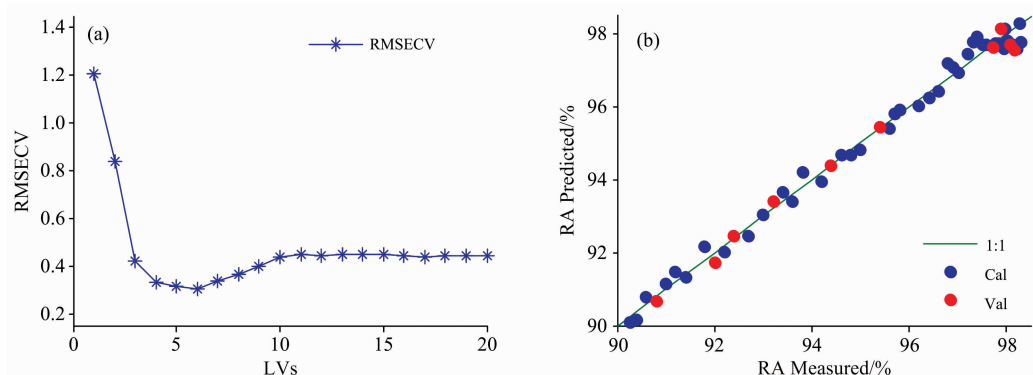


图 7 (a)RMSECV 随着 LVs 的变化情况; (b)甜菊糖 RA 的 NIRS 定量分析模型建模结果

Fig. 7 (a) LV-RMSECV curve; (b) NIRS quantitative analysis model of RA content in stevia

表 2 RA 的 NIRS 定量分析模型外部测试集结果

Table 2 External test sets results of RA's
NIRS quantitative analysis model

样本信息	None-EPO+MSC		EPO+MSC	
	预测值/%	误差/%	预测值/%	误差/%
1# (90.27%)	98.46	8.19	91.49	1.22
2# (92.90%)	98.80	5.90	92.44	0.46
3# (95.32%)	101.02	5.70	95.61	0.29
4# (97.16%)	101.27	4.11	97.07	0.09
5# (98.23%)	103.18	4.95	98.19	0.04
平均误差/%	5.770 6		0.420 1	
RMSEP/%	6.629 1		0.669 5	
R^2	0.896 9		0.957 0	
RPD	0.293 1		4.336 8	

3 结 论

利用近红外光谱结合二阶导数、PCA 和 2D-COS 分析可以揭示甜菊糖吸湿过程中水的吸附方式和键合作用, 结果表明, 吸湿过程刚开始, 大气中的水分子迅速吸附在甜菊糖粉末表面形成单分子层, 此阶段的水为表面水; 表面吸附趋于饱和之后, 额外的水分子将同步在单分子层之上附加吸附, 形成了结合水, 对氢键网络起稳定作用; 之后, 甜菊糖整体吸湿达到饱和状态, 含水量维持平衡不变。在此基础上, 利用 EPO 算法对样品吸湿水分而造成的光谱变化进行校正, 比较 EPO 算法和无处理的建模效果, 结果显示利用 EPO 预处理后的校正模型预测误差更小, 表明 EPO 法对水分有较

好的校正效果。本研究更深层次地理解了甜菊糖吸湿过程, 参考。
为确定生产周期、预测产品稳定性、建立防潮技术提供

References

- [1] HE Yu-long, LI Hong-xia(何玉龙, 李红侠). Sugar Crops of China(中国糖料), 2017, 39(6): 67.
- [2] Sun X, Subedi P, Walsh K B. Postharvest Biology and Technology, 2020, 162: 111117.
- [3] Liu Y, Deng C, Lu Y, et al. Geoderma, 2020, 376: 114568.
- [4] SUN Dao-kai, FAN Yi-qin(孙道开, 范益芹). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2018, 41(3): 677.
- [5] WANG Ya-jie, JIA Ai-ling, TANG Cheng-cheng, et al(王雅洁, 贾艾玲, 汤成成, 等). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 2018, 29(8): 1874.
- [6] Minasny B, McBratney A B, Bellon-Maurel V, et al. Geoderma, 2011, 167-68: 118.
- [7] PENG Xiang, HU Dan, ZENG Wen-zhi, et al(彭翔, 胡丹, 曾文治, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2016, 32(11): 167.
- [8] ZHANG Shu-dan, GAO Jian-de, SONG Ping, et al(张淑丹, 高建德, 宋萍, 等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2020, 42(6): 1406.
- [9] DU Jun-chao, CHENG Jian-ming, LIU Rui, et al(杜俊潮, 程建明, 刘睿, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2017, 42(2): 285.
- [10] Zhou G X, Ge Z H, Dorwart J, et al. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2003, 92(5): 1058.
- [11] Watanabe A, Morita S, Ozaki Y. Applied Spectroscopy, 2006, 60(9): 1054.
- [12] Dong Q, Yu C, Li L, et al. Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc., 2019, 222: 117183.

Characterization of Moisture Absorption Process of Stevia and Rapid Determination of Rebaudioside a Content by Using Near-Infrared Spectroscopy

GAO Le-le¹, ZHONG Liang¹, DONG Hai-ling¹, LAI Yu-qiang⁵, LI Lian^{1,3*}, ZANG Heng-chang^{1,2,3,4*}

1. School of Pharmaceutical Sciences, Cheeloo College of Medicine, Shandong University, Ji'nan 250012, China
2. National Glycoengineering Research Center, Shandong University, Ji'nan 250012, China
3. Key Laboratory of Chemical Biology (Ministry of Education), Shandong University, Ji'nan 250012, China
4. Key Laboratory of Characteristic Biological Resources on the Qinghai-Tibet Plateau, Xining 810008, China
5. Shandong Shengwang Pharmaceutical Co., Ltd., Jining 273100, China

Abstract As a green and safe food and drug ingredient, stevia has broad application prospects. However, moisture absorption is a major problem it faces, which is also a common problem in most preparations raw materials. Research and analyze the process state of moisture absorption, then proposed targeted solutions have important theoretical significance and application value. Near-infrared spectroscopy analysis technology combined with chemometric methods were used to analyze the moisture absorption process of stevia in this study. On this basis, the External Parameter Orthogonalisation (EPO) algorithm was used to eliminate the influence of sample moisture, and to establish a rapid analysis method for Rebaudioside A (RA) content in stevia. The results showed that at the beginning of the moisture absorption process of stevia, water molecules were rapidly adsorbed on the surface of the stevia powder to form a monomolecular layer; after that, the surface adsorption sites became fewer, the moisture absorption rate became significantly slower, and water molecules would be adsorbed on top of the monomolecular layer at the same time; finally, the overall moisture absorption of stevia reached its saturated state, and the water content remained stable. After revealing the law of moisture absorption, the RA quantitative model was established using the spectrum preprocessed by the EPO algorithm, the root mean square error, coefficient of determination, and predicted relative standard deviation of the external test set of the model were 0.669 5%, 0.957 0 and 4.336 8, respectively. Compared with the model built before EPO treatment, there was a big improvement, indicating that the EPO algorithm could effectively remove the influence of moisture absorption. In this study, near infrared spectroscopy was used for the first time to characterize the water changes during the moisture absorption of stevia, at the same time, the EPO algorithm was used to effectively eliminate the

influence of moisture absorption and realize the rapid determination of RA in stevia products, which provides a reference for its further research and use.

Keywords Stevia; Near-infrared spectroscopy; Hygroscopicity; Two-dimensional correlation spectrum analysis; External orthogonal algorithm

(Received Dec. 24, 2020; accepted Mar. 12, 2021)

* Corresponding authors

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会以及中国光学学会光谱专业委员会主办的“第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会”将于 2022 年 11 月 11 日—14 日在云南昆明召开,会议由云南师范大学承办。本次大会是我国光谱科学工作者的又一次学术盛会,将秉承前 21 届分子光谱学学术会议之宗旨,全力展示我国在光谱及相关领域的最新研究进展及取得的成果。同时,会议为增进广大光谱科学工作者及其支持光谱事业的企事业单位的交流与合作搭建平台,共同促进我国光谱事业的发展。届时大会组委会将邀请国内外光谱及相关领域的院士、知名专家学者到会作大会报告,会议还将组织各类专题讨论和学术交流活

征文范围

分子光谱理论以应用研究,包括红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、化学发光等光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化学、地学、农林及其它领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。光学工程、原子光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术的新理论和应用研究成果。同时也欢迎光谱相关技术新的基础研究和应用成果。

论文摘要要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其它全国或国际会议宣读过。
2. 提交论文扩展摘要一份,纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版,页边距为 2 cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图、表,参考文献,总共不能超过 2 个页面。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式发表。论文摘要模板请参考: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/uploads/newsfile/20110928105323.doc>
5. 论文摘要截稿日期:2022 年 6 月 30 日。

论文摘要提交方式

欢迎大家通过网站提交论文,请您注册登陆光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>),在会议主页会议会展栏目下的本次会议通道,点击会议投稿按提示要求上传您的论文摘要。论文摘要将组织专家评审或采用网上评审的方式,您可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文,请发往: ouquanhong@163.com。

论文摘要提交具体步骤

1. 请您在光谱网上(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)用真实姓名注册,注册系统已经设置认证功能,请用手机号码或邮箱注册。
2. 点击光谱网会议会展栏目,选择《第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会》。
3. 点击会议基本情况下的会议快捷通道中的“会议投稿”。
4. 输入用户名和密码登陆,在页面下选择稿件提交。
5. 按照提示提交稿件。

(下转 445 页)