

# T/GZTPA

贵州省绿茶品牌发展促进会团体标准

T/GZTPA 0005-2020

## 贵州绿茶主要化学成分的测定 近红外漫反射光谱法

Determination of the main chemical constituents in Guizhou green tea  
by Near-infrared diffuse reflectance spectroscopy

2020-01-20 发布

2020-03-01 实施

贵州省绿茶品牌发展促进会 发布

目 次

前 言..... I

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 原理..... 2

5 要求..... 2

6 分析步骤..... 3

7 校正和验证样品集的选择..... 4

8 样品参考数据测定..... 4

9 光谱数据预处理..... 4

10 校正模型的建立与验证..... 4

11 结果表述..... 4

12 检测报告..... 4

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由贵州省农业科学院茶叶研究所提出。

本标准由贵州省绿茶品牌发展促进会归口。

本标准起草单位：贵州省农业科学院茶叶研究所、贵州省分析测试研究院、贵州湄潭兰馨茶业有限公司、贵州贵茶（集团）有限公司、贵州师范大学、贵州农业职业学院、贵州琦福苑茶业有限公司、黔南州梅渊商贸有限公司。

本标准主要起草人：赵华富、周顺珍、王家伦、李占彬、陆洋、周国兰、曹雨、胡华建、刘晓霞、郭灿、伍庆、韦勇、周涛、陈玲、董品江、叶章涛、何钰海、姜艳艳、杨婷、张明露、梁思慧、刘冠群、白志文。

T/GZTPA

# 贵州绿茶主要化学成分的测定 近红外漫反射光谱法

## 1 范围

本标准规定了近红外漫反射光谱法测定贵州绿茶水分、水浸出物、总灰分、茶多酚、游离氨基酸总量、咖啡碱、没食子酸（GA）、儿茶素（+C）、表儿茶素（EC）、表没食子儿茶素（EGC）、表儿茶素没食子酸酯（ECG）和表没食子基儿茶素没食子酸酯（EGCG）的要求。

本标准适用于在近红外光谱区域(12 800  $\text{cm}^{-1}$ ~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 或780 nm~2 500 nm)对贵州绿茶中主要化学成分快速同时测定。

本标准适用于贵州绿茶主要化学成分的快速测定，不适用于仲裁检验。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 3358.1 统计学词汇及符号 第1部分：一般统计术语与用于概率的术语

GB/T 3358.2 统计学词汇及符号 第1部分：应用统计

GB/T 8302 茶取样

GB/T 8303 茶磨碎试样的制备及其干物质含量测定

GB 5009.3 食品安全国家标准食品中水分的测定

GB/T 8305 茶水浸出物测定

GB 5009.4 食品安全国家标准食品中总灰分测定

GB/T 8310 茶粗纤维测定

GB/T 8312 茶咖啡碱测定

GB/T 8313 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法

GB/T 8314 茶游离氨基酸总量测定

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

## 3 术语和定义

GB/T 29858 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用，以下重复列出标准中的某些词汇、符号、术语和定义。

### 3.1 偏最小二乘法 Partial Least Squares (PLS)

本标准所指的偏最小二乘校正法是特定的 PLS1 校正算法，它每次仅能处理一组参考数据。使用其它或更新的校正算法建立校正模型，模型能满足精度要求，并能通过有效性检验，这些校正算法均可使用。

### 3.2 多元校正 multivariate calibration

用一个以上近红外光谱波长或频率，建立一组已知代表性样品的主要化学成分含量或指标值与光谱之间关系（模型）的过程。

### 3.3 校正样品集 calibration samples

建立校正模型的一组代表性样品，其主要化学成分含量或指标值已知。

### 3.4 校正模型 calibration model

一组已知校正样品的主要化学成分含量或指标值与其相应的光谱之间关系的数学表达式。

### 3.5 验证样品集 validation samples

验证校正模型的一组代表性样品，不包括在校正样品集中，其主要化学成分含量或指标值已知，且成分含量或指标值分布范围接近校正样品集。

### 3.6 模型验证 model validation

通过校正模型预测验证样品集，检验近红外校正模型预测结果与参考方法测定结果一致性的过程。

### 3.7 模型内插 model interpolation

待测样品光谱变量在校正变量范围内的待测样品预测。

### 3.8 模型外推 model extrapolation

待测样品光谱变量在校正变量范围之外的待测样品预测，模型外推有两种，第一种指待测样品的组成与校正样品相同，但含量范围超出了校正集的范围；第二种指待测样品包含了校正样品不存在的成分。

### 3.9 预测 estimate

用校正模型来计算待测样品光谱，得到待测样品主要化学成分含量或指标值的过程。

### 3.10 异常样品 outlier samples

光谱或参考数据异常样品。

## 4 原理

样品成分含量变化与其对应的近红外光谱变化之间存在相关关系。采用漫反射方式获取校正样品集近红外漫反射光谱，选择适当的化学计量学校正方法，把校正样品集近红外光谱与其相应的主要化学成分含量进行关联，建立校正模型，使用验证样品集对校正模型有效性进行验证。应用验证通过的校正模型和待测样品近红外漫反射光谱计算待测样品主要化学成分含量。

## 5 要求

### 5.1 近红外光谱仪

近红外光谱仪应具备以下技术要求：

5.1.1 波长范围为  $12\,800\text{ cm}^{-1}\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ （ $780\text{ nm}\sim 2\,500\text{ nm}$ ）；

5.1.2 波长准确度小于  $0.5\text{ nm}$ ，波长重现性小于  $0.03\text{ nm}$ ；

5.1.3 配备光谱采集软件和化学计量学软件；

5.1.4 近红外漫反射光谱采集附件应具有样品杯（瓶）和旋转器。

## 5.2 化学计量学软件

使用与近红外光谱仪匹配的化学计量学软件，应具有以下数据处理方法及功能：

5.2.1 样品相关信息及光谱数据的录入、存取、数据格式转换和编辑功能；

5.2.2 均值中心化（Mean centering）、标准化（Auto scaling）、多元散射校正（MSC, Multiplicative Scatter Correction）、标准正态变量变换（SNV, Standard Normal Variate）、微分和平滑等数据预处理及处理结果的浏览、列表和可视化；

5.2.3 偏最小二乘（PLS, Partial Least Squares）校正算法及校正结果的浏览、列表和可视化；

5.2.4 主成分分析（PCA, Principal Component Analysis）分类方法及分析结果浏览、列表和可视化，

5.2.5 异常样品的识别和删除；

5.2.6 校正模型自动交互验证及验证统计结果的浏览、列表和可视化；

5.2.7 样品测定的自动预处理，测定结果的浏览、列表和输出。

## 6 分析步骤

### 6.1 样品的制备与保存

6.1.1 样品制备执行 GB/T 8303

6.1.2 校正样品、验证样品和待测样品的粒度应保持一致；

6.1.3 样品保存执行 GB/T 30375

### 6.2 仪器参数设置

6.2.1 光谱扫描范围：10 000  $\text{cm}^{-1}$ ~4 000  $\text{cm}^{-1}$ （1 000 nm~2 500 nm）；

6.2.2 分辨率：8  $\text{cm}^{-1}$ ；

6.2.3 光谱扫描次数：≥64 次；

6.2.4 采集近红外漫反射吸收光谱。

### 6.3 样品的测定

6.3.1 仪器准备：在环境温度 15~28℃，相对湿度≤70%的条件下，开机预热 30min，自校正常后使用；

6.3.2 样品准备：粉碎样品，把混匀的样品放入样品杯（样品瓶）中，轻压平整，样品厚度≥10mm，未经粉碎的样品混匀后放入样品杯，厚度≥20mm。

6.3.3 样品检测：将待测样品杯置于仪器设备旋转台上，采集光谱，读取数据。

6.3.4 异常样品：待测样品的马氏距离大于其 2 倍标准差，不宜用该方法检测，作为异常样品剔除。

## 7 校正和验证样品集的选择

适宜的校正和验证样品集应包含使用该校正模型预测待测样品中可能存在的所有化学成分，且校正和验证样品的化学成分含量或指标值范围应超过使用该校正模型预测待测样品中可能遇到的范围，在该范围内，校正和验证样品的化学成分含量或指标值宜均匀分布，使待测样品的预测按模型内插进行分析。校正和验证样品集的选择按照 GB/T 29858 的规定执行。

## 8 样品参考数据测定

8.1 近红外校正样品应基于实际样品。其主要化学成分按以下方法进行测定：

8.1.1 水分：按 GB 5009.3 执行；

8.1.2 水浸出物：按 GB/T 8305 执行；

8.1.3 总灰分：按 GB 5009.4 执行；

8.1.4 茶多酚：按 GB/T 8313 执行；

8.1.5 游离氨基酸：按 GB/T 8314 执行；

8.1.6 咖啡碱：按 GB/T 8312 执行；

8.1.7 没食子酸（GA）、儿茶素（+C）、表儿茶素（EC）、表没食子儿茶素（EGC）、表儿茶素没食子酸酯（ECG）、没食子儿茶素没食子酸酯（GCG）和表没食子基儿茶素没食子酸酯（EGCG）按 GB/T 8313 执行；

8.2 同一样品参考数据测定和相应光谱采集的时间间隔不应超过一周，水分应即时测定。

## 9 光谱数据预处理

9.1 建立校正模型前，使用化学计量软件进行数据预处理。

9.2 建立校正模型时，选择适宜的随成分含量变化明显的光谱波段或波长建模。

9.3 校正集光谱、验证集光谱和待测样品光谱的数据预处理的方法应保持一致。

## 10 校正模型的建立与验证

10.1 建立校正模型，使用 PLS 校正算法，结合交互验证方法剔除异常样品，优化模型，确定适宜的主成分数。

10.2 交互验证、异常样品剔除、模型验证方法按 GB/T 29858 执行。

## 11 结果表述

每个待测样品分两次装样，平行检测，以两次平行测定的算术平均值作为测定结果，结果精确至小数点后两位。

## 12 检测报告

检测报告内容包括（但不限于）：

- 校正模型名称及编号；
- 校正模型的应用范围；
- 所使用的仪器及相关附件的名称和型号；
- 待测样品的类型、名称、编号和状态；
- 收样时间、检测时间；
- 检测环境的温度和湿度；
- 样品检测结果；
- 检测人、审核人、批准人姓名。

T/GZTPA