

近红外光谱法快速测定晒青毛茶三种儿茶素组分含量

李鑫^{1,2}, 沈晓君^{1*}, 王媛媛¹, 刘蕊¹, 闫刚²

(1. 中国热带农业科学院椰子研究所, 海南文昌 571339) (2. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665099)

摘要: 为了实现晒青毛茶儿茶素含量的快速检测, 该研究利用高效液相色谱技术 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 测定了 50 份晒青毛茶样品中的表没食子茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin Gallate, EGCG)、表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC)、没食子酸 (Gallic Acid, GA) 三种儿茶素单体含量, 结合样品的近红外光谱, 分别建立了晒青毛茶三种儿茶素单体含量的偏最小二乘法 (Partial Least Squares, PLS) 模型, 并对模型进行验证。实验结果表明, 基于 EGCG、EGC、GA 含量所建立近红外模型的决定系数 (Coefficient of Determination, R^2) 分别为 99.99%、99.99%、99.92%; 校正标准差 (Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC) 分别为 0.17、0.15、0.10; 相对标准差 (Relative Standard Deviation, RSD) 分别为 0.19%、0.27%、0.56%; 外部验证的结果显示, 三种儿茶素单体含量模型的预测值与真实值的平均绝对误差分别为 0.13、0.12、0.07; 平均相对误差分别为 0.17、0.25、0.45。实验结果表明, 该研究建立的近红外分析模型具有较高的预测准确度和稳定性, 在快速检测晒青毛茶儿茶素方面具有潜在应用价值。

关键词: 晒青毛茶; 近红外光谱; 儿茶素

文章编号: 1673-9078(2024)03-326-332

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.3.0309

Rapid Determination of Three Catechin Components in Crude Pu-erh Tea by Near Infrared Spectroscopy

LI Xin^{1,2}, SHEN Xiaojun^{1*}, WANG Yuanyuan¹, LIU Rui¹, YAN Gang²

(1. Coconut Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wenchang 571339, China)

(2. College of Tropical Crops, Yunnan Agricultural University, Pu'er 665099, China)

Abstract: In order to achieve rapid detection of the catechin content in crude Pu-erh tea, high performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the contents of three catechin monomers, namely, epigallocatechin gallate (EGCG), epigallocatechin (EGC), and gallic acid (GA), in 50 crude Pu-erh tea samples, and the partial least squares models (PLS) were also established to predict the contents of these catechins by combining the near infrared spectra (NIRS) of the samples. The established models were then verified. The experimental results showed that the coefficient of determination (R^2) values of the models for EGCG, EGC, and GA models were 99.99%, 99.99%, and 99.92%, respectively. The values of root mean square error of calibration (RMSEC) for EGCG, EGC, and GA were 0.17, 0.15, and 0.10, respectively, and the corresponding relative standard deviation (RSD) values were 0.19%, 0.27%, and 0.56%, respectively. The results of external

引文格式:

李鑫, 沈晓君, 王媛媛, 等. 近红外光谱法快速测定晒青毛茶三种儿茶素组分含量[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3): 326-332.

LI Xin, SHEN Xiaojun, WANG Yuanyuan, et al. Rapid determination of three catechin components in crude Pu-erh tea by near infrared spectroscopy [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(3): 326-332.

收稿日期: 2023-03-14

基金项目: 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2019178)

作者简介: 李鑫 (1999-), 男, 在读本科, 研究方向: 茶学, E-mail: L2598OVO@163.com

通讯作者: 沈晓君 (1988-), 女, 在读博士生, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工及贮藏, E-mail: 1988haha@163.com

validation indicated that the mean absolute errors between the predicted values and actual values of the three models for catechin monomer contents were 0.13, 0.12, and 0.07, respectively, and the mean relative errors were 0.17, 0.25, and 0.45, respectively. The experimental results show that the near infrared analysis model established in this study has high prediction accuracy and stability, and has potential application value in rapid detection of catechins in crude Pu-erh tea.

Key words: Pu-erh crude tea; near infrared spectroscopy (NIRS); catechin

晒青毛茶是一种经过日晒干燥而成的青毛茶, 经过“鲜叶”“摊青”“杀青”“揉捻”“日晒干燥”五个步骤制作而成, 是一种茶叶初级产品, 可以直接饮用, 也可以精加工成沱茶、砖茶和饼茶等各类紧压茶^[1]。儿茶素是晒青毛茶茶汤滋味和收敛性的重要来源, 是影响晒青毛茶品质的关键成分, 主要包括儿茶素 (Catechin, C)、表儿茶素 (Epicatechin, EC)、没食子儿茶素 (Gallocatechin, GC)、表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC)、儿茶素没食子酸酯 (Catechingallate, CG)、表儿茶素没食子酸酯 (Epicatechingallate, ECG)、没食子儿茶素没食子酸酯 (Gallocatechin Gallate, GCG)、没食子儿茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin Gallate, EGCG) 及没食子酸 (Gallic Acid, GA) 9 种单体^[2], 其中 EGCG 是儿茶素的核心组分, 它是茶叶关键的功能性因子之一, 其含量的高低是评价晒青毛茶品质好坏的一个重要标准。另外, EGCG 和 EGC 两种物质还是晒青毛茶主要的苦涩来源, 与晒青毛茶儿茶素的苦涩指数成正比, 二者含量越高, 儿茶素涩味指数越大, 晒青毛茶茶汤的苦涩味越重。GA 是晒青毛茶的特征成分之一, 是晒青毛茶的主要呈味物质, GA 含量与晒青毛茶的品质等级呈显著的正相关^[3,4]。研究表明, EGCG、EGC 和 GA 三种儿茶素组分在延缓衰老^[5]、治疗肿瘤^[6]和抗病毒^[7]等方面都具有显著的功效, 其含量的高低是影响茶叶保健功效的重要因素^[8]。目前, 高效液相色谱 (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC)、气质联用 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS) 等技术是茶叶中儿茶素含量常用的检测手段, 虽然结果精确, 但检测周期长、操作繁琐、成本高, 因此亟需建立一种准确、高效、低成本的检测方法。

近红外光谱检测 (Near Infrared Spectroscopy, NIRS) 技术是利用化学计量学技术将样品近红外光谱中的化学信息与样品本身的物质含量或性质数据进行分析, 从而建立定量或定性分析模型, 运用模型实现对某种物质含量或性质的快速预测^[9]。该

项技术在农产品^[10,11]、医药^[12,13]、化石材料^[14,15]等行业的质量检测方面有着很好的应用前景。在茶叶品质检测方面, 基于近红外光谱技术成功建立了同时测定绿茶中三种呈味物质含量的近红外光谱分析模型^[16]、不同产区的普洱茶定性分析模型^[17]和红茶样品的苦味评分、涩味评分、咖啡因和 EGCG 含量的快检模型^[18]等。此外, NIRS 技术在茶叶生产实时监测^[19]以及茶鲜叶品质检测^[20]方面都有研究成果。

虽然 NIRS 技术在茶叶品质快速检测方面取得了很多研究成果, 但在晒青毛茶的应用中还相对较少, 基于此, 本文以产自云南宁洱县困鹿山茶区生产的晒青毛茶为实验对象, 运用高效液相色谱技术对其 EGCG、EGC 和 GA 三种儿茶素单体含量进行测定, 同时结合近红外扫描, 建立晒青毛茶儿茶素含量的近红外定量分析模型, 为 NIRS 技术在晒青毛茶儿茶素含量的快检方面提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 材料与试剂

材料: 茶样为来自云南省宁洱县困鹿山茶区生产的 50 份晒青毛茶样品, 包括 2019 年、2020 年和 2021 年春茶各 10 份茶样, 2020 年和 2021 年秋茶各 10 份茶样, 嫩度为一芽二叶。

试剂: 甲醇 ($\geq 99\%$), 陇西科学股份有限公司; 乙酸 ($\geq 98\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 儿茶素单体标准品 ($\geq 98\%$), 上海源叶生物科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

S400 型近红外农产品品质测定仪, 上海棱光技术有限公司; 岛津 LC-20 高效液相色谱仪, 日本岛津公司; AL204-IC 电子天平, 美国梅特勒-托利多仪器有限公司; Z-23-HK 冷冻离心机, HERMLE Labortechnik GmbH 德国; A-11 基本型研磨粉碎机, 德国艾卡公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

将晒青毛茶样品粉碎后,过 60 目筛,密封保存。

1.2.2 儿茶素含量测定

晒青毛茶儿茶素含量测定使用 HPLC 技术,参考徐惠群等^[21]的研究方法并在其基础上做出相应调整。

儿茶素的提取:称取 0.2 g (精确到 0.001 g) 茶样,加入 5 mL 70% (V/V) 甲醇,在 70 °C 下水浴 10 min (每 5 min 摇晃 1 次,使提取更充分),取出上层甲醇提取液。剩余残渣按照上述操作重复提取两次,之后合并 3 次的甲醇提取液,离心 10 min (3 500 r/min、25 °C),取出上层清液,使用 70% 甲醇定容至 25 mL。

色谱条件:流动相 A 为 3% 乙酸,流动相 B 为甲醇。检测器波长为 254 nm。梯度洗脱程序:0~6 min 时,流动相 B 由 10% 升至 30%,6~10 min 时,流动相 B 由 30% 升至 40%,10~23 min 时,流动相 B 由 40% 升至 59.5%,23~28 min 时,流动相 B 由 59.5% 降至 10%,28~40 min 时,保持 10%。流量为 1.5 mL/min。

1.2.3 近红外光谱采集

使用 S400 型近红外农产品品质测定仪进行晒青毛茶样品的光谱采集。如图 1 所示,将适量样品装入样品杯,采用负荷件进行压平,50 份样品采用同一操作采集原始光谱,以确保样品密度一致。采用光栅全谱扫描,反射方式为积分球漫反射,采样波段范围为 1 000~2 500 nm,扫描次数分为 3 次,取平均值为最终光谱;数据模式为吸光度 (A),光谱采样间隔为 1 nm,扫描速度为高速,光源采用与光谱仪配套的欧司朗 12V、20 W 钨灯,温度控制为室温 25 °C。



图 1 装样示意图

Fig.1 Loading diagram

1.2.4 建模方法

本研究采用 CAUNIR 建模软件提供的偏最小二乘法 (Partial Least Square Regression, PLS) 对实验样品进行近红外分析建模。PLS 能够对全波谱数据或部分光谱数据进行分析,能够对光散射和其他组分带来的干扰做出补偿,同时还可以克服样本数较小、变量之间存在多重相关性等问题,此方法适用于农产品^[10]、石油^[14]等复杂体系。将 50 份样品按照 4:1 的比例划分建模集和验证集。

1.2.5 模型的评价

采用决定系数 (Coefficient of Determination, R^2)、校正标准差 (Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC)、相对标准差 (Relative Standard Deviation, RSD) 3 个计量学指标为模型的评定标准。 R^2 越接近 1,说明模型的预测值与真实值越接近,相关性越好;RMSEC 和 RSD 越接近 0,表明模型的准确度越高。

1.2.6 数据分析

使用 CAUNIR 建模软件构建模型与分析,采用 Origin 2021 软件作图。

2 结果与分析

2.1 儿茶素单体含量结果分析

表 1 三种儿茶素单体含量结果统计

Table 1 Results of three catechins monomer content statistics

儿茶素组分	标准差	变异系数	平均值/%	最大值/%	最小值/%
GA	2.74	0.16	1.71	2.53	1.29
EGC	15.06	0.27	5.51	8.58	3.50
EGCG	18.11	0.22	8.39	13.82	5.71

50 份晒青毛茶样品中 EGCG、EGC 和 GA 三种儿茶素单体含量的结果如表 1 所示。GA 含量范围在 1.29%~2.53% 之间,平均值为 1.71%;EGC 含量范围在 3.50%~8.58% 之间;平均值为 5.51%;EGCG 含量范围在 5.71%~13.82% 之间,平均值为 8.39%。本次研究的样品来自云南省宁洱县,研究结果表明^[22,23],该地区生产的茶叶中 EGCG 与 EGC 两种儿茶素单体含量普遍偏高,其中,EGCG 含量普遍大于 8%,而 EGC 含量也在 5% 左右,造成这一现象的原因可能与当地的光照强度、土壤、地势等因素有关;GA 含量则与同类型晒青毛茶含量相似^[24]。因此,实验所得晒青毛茶的三种儿茶素组分含量结果可靠。另外,三种儿茶素组分含量的变异

系数较大,均在 0.16 以上,分布范围较广,有利于近红外分析模型的建立。

2.2 晒青毛茶样品近红外光谱图

50 份晒青毛茶样品的近红外光谱图如图 2 所示,在 1 427、1 648、1 908、2 055、2 115 和 2 445 nm 处有 6 个明显的吸收峰,这与聂志鑫^[25]的结果类似。其中,1 427 nm 和 1 908 nm 两处吸收峰最为明显,是由 O-H 基团的一级倍频和二级倍频引起的;1 648 nm 处的吸收峰是由 C-H 基团的一级倍频引起的;2 055 nm 处由 N-H 基团的不对称伸缩振动引起;2 115 nm 处由 2x 酰胺 I 和酰胺 III 变形的组合频引起;2 445 nm 处是由 C-H 基团的伸缩振动引起的。另外,从图 2 中可以看出,在 1 000~1 225 nm 这一区域内,也存在较为明显的吸收峰,主要由 C-H 基团以及 N-H 基团的二级倍频引起^[26]。因此,结合近红外光谱以及儿茶素的化学结构,本研究采用全波段建模(1 000~2 500 nm),以最大程度保留儿茶素的吸收峰。此外,每个样品的光谱在同一波长下吸光度不同,表明样品间存在差异,可以用来建立近红外光谱模型。

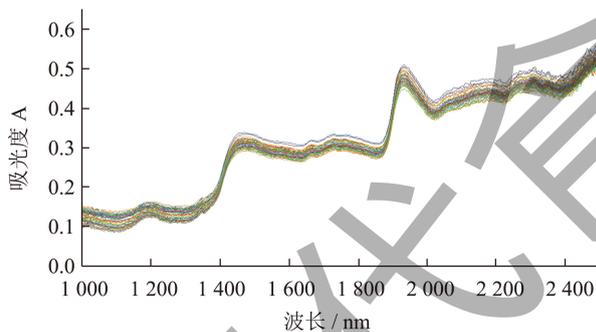


图 2 50 份晒青毛茶样品光谱图

Fig.2 Spectra of 50 spectrum of Pu-erhcrude tea

2.3 异常样品剔除

样品光谱或测定数据与真实值偏差太多视为异常样品。在近红外建模过程中,产生异常样品原因可能是因为实验仪器异常、外部环境因素干扰、人为操作失误等。为了提高近红外模型的预测准确度和稳定性,本研究采用马氏距离作为依据对异常样品进行剔除。马氏距离是指样品光谱与样品平均光谱之间的距离,在近红外建模实验中,一般认为马氏距离小于 2 的即为正常样品^[27]。三种儿茶素组分的样本马氏距离分布图如下所示。由图可知,三种儿茶素组分模型中,异常样品均为同一个,因此在之后的建模过程中剔除该样品,以确保近红外模型

的稳定性和准确度。

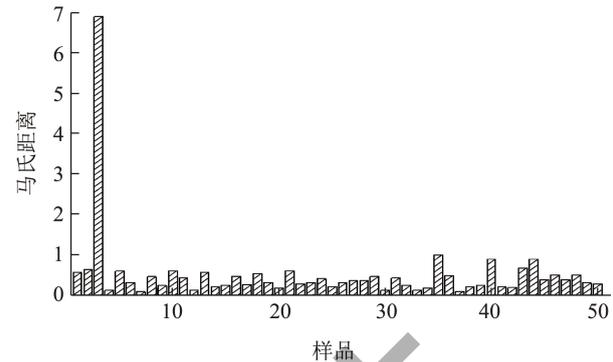


图 3 样本马氏距离分布 (EGCG)

Fig.3 Distribution of samples mahalanobis distances (EGCG)

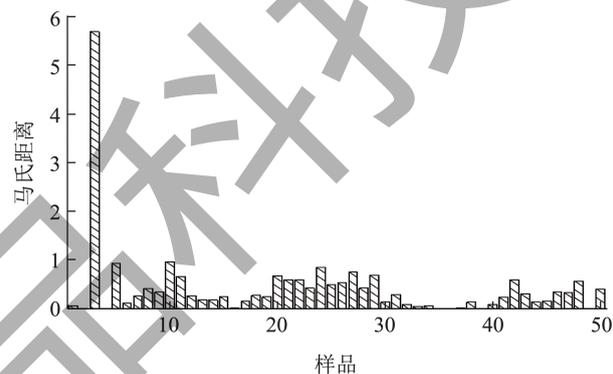


图 4 样本马氏距离分布 (EGC)

Fig.4 Distribution of samples mahalanobis distances (EGC)

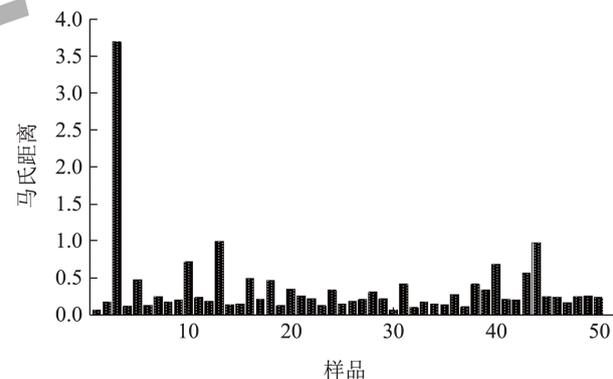


图 5 样本马氏距离分布 (GA)

Fig.5 Distribution of samples mahalanobis distances (GA)

2.4 光谱预处理方法的选择

光谱预处理方法的选择是否合理是建立近红外分析模型的关键,目的是为了消除仪器自身或者外部环境等因素对样品原始光谱造成的影响。建立儿茶素含量的近红外分析模型,因材料不同,光谱预处理方法也不同,火炬松针叶中 EC 含量的近红外分析模型适合采用多元散射校正 (Multiplicative Signal Correction, MSC) + 一阶导数平滑 (First

Derivative, FD) + 滤波拟合 (Savitzky-Golay filter, SG filter) 的光谱预处理方法^[28]; 建立湿加松针叶中 C 和 EC 含量的近红外预测模型则采用卷积平滑 (Convolution Smoothing Savitzky-Golay, CSSG) + 卷积求导 (Convolution Derivative Savitzky-Golay, CDSG) 的光谱预处理方法^[29]。

表 2 不同预处理方式下模型的RMSEC值

Table 2 RMSEC values for models with different preprocessing approaches

预处理方法	RMSEC (EGCG模型)	RMSEC (EGC模型)	RMSEC (GA模型)
NONE	2.53	1.19	0.33
Cen	0.78	0.51	0.17
Min/Max	2.46	1.12	0.32
SNV	0.71	0.33	0.14
MSC	0.71	0.33	0.15
FD (15点)	2.25	1.54	0.57
SD (15点)	2.23	1.37	0.38
Cen+FD (15点)	0.30	0.24	0.39
Cen+SD (15点)	0.71	0.35	0.12
Min/Max+SNV	0.85	0.54	0.11
Min/Max+MSC	0.84	0.54	0.12
Min/Max+FD (15点)	2.05	1.10	0.38
Min/Max+SD (15点)	2.37	1.29	0.42
Cen+Min/Max+FD (15点)	0.17	0.33	0.95
Cen+SNV+SD (15点)	0.47	0.26	0.37
Min/Max+SNV+SD (15点)	0.72	0.16	0.10
Min/Max+MSC+SD (15点)	0.72	0.15	0.18

本研究中, CAUNIR 建模软件提供了以下 6 种光谱预处理方法: 中心化 (Centering, Cen)、极差归一 (MinMax Normalization, Min/Max)、标准正态变换 (Standard Normal Variate, SNV)、MSC、FD 和二阶导数平滑 (Second Derivative, SD)。Cen 的目的是消除绝对吸收值, 体现样品间的更多差异; Min/Max 主要是用来消除由于光程的变化和样品稀释等原因对光谱所产生的影响; SNV 主要是用来减少散射、样品粒度和多重共线性变化等原因在整个近红外光谱中造成的乘法效应; MSC 主要是为了消除样品颗粒大小以及颗粒分布不均匀而产生的散射现象; 导数处理中 FD 是为消除光谱中基线的平移, 而 SD 是为了消除基线的漂移^[30]。

本研究通过对比一种或多种处理方法结合下模型的 RMSEC 来确定模型的最佳预处理方式, 结果如表 2 所示。确定 EGCG 含量模型的最佳预处理方式为 Cen+Min/Max+FD (15 点), EGC 模型的最佳预处理方式为 Min/Max +MSC+SD (15 点), GA 模型的最佳预处理方式为 Min/Max +SNV+SD(15 点)。

2.5 定量分析模型的建立

使用 CAUNIR 建模软件建立模型建模, 建模波长均为 1 000~2 500 nm, 主成分数为 CAUNIR 建模软件推荐的主成分数, 其中 EGCG 含量模型采用 Cen+Min/Max+FD 的光谱预处理方式, 主成分数为 8; EGC 含量模型采用 Min/Max+MSC+SD 的光谱预处理方式, 主成分数为 9; GA 含量模型采用 Min/Max+SNV+SD 的光谱预处理方式, 主成分数为 8。EGCG、EGC 和 GA 三种组分含量模型的 R^2 分别为 99.99%、99.99% 和 99.92%, 均接近于 1, RMSEC 分别为 0.17、0.15 和 0.10, 均小于 0.2; RSD 分别为 0.19%、0.27% 和 0.56%, 均小于 0.6%。模型结果如下图所示。从图中可以看出三个儿茶素单体组分的定量分析模型有着较高的准确性, 预测值与真实值之间也具有良好的相关性。

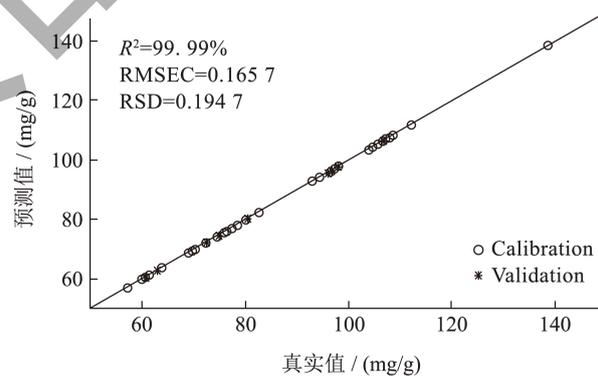


图 6 EGCG 含量真实值与预测值的相关性图

Fig.6 Correlation diagram of real and predicted EGCG content

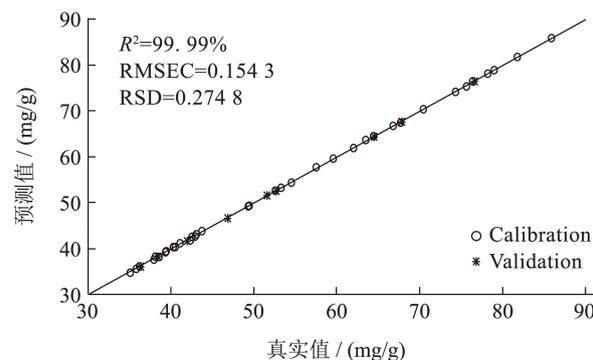


图 7 EGC 含量真实值与预测值的相关性图

Fig.7 Correlation diagram of real and predicted EGC content

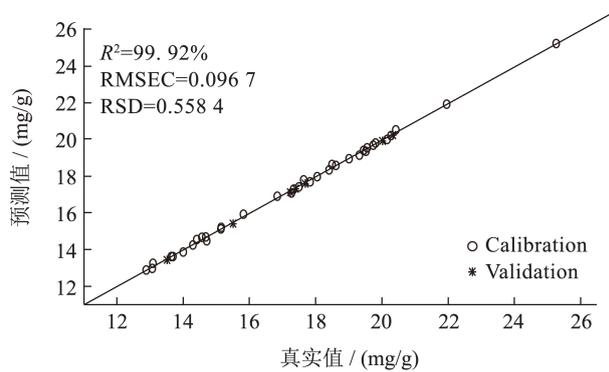


图8 GA含量真实值与预测值的相关性图

Fig.8 Correlation diagram of real and predicted GA content

通常一个好的 NIR 模型应具有较高的 R^2 值和较低 RMSEC 值, 刘洪林^[31]建立的功夫红茶 5 种儿茶素组分含量的近红外分析模型, 其 R^2 值均高于 0.94, RMSEC 值均小于 0.2; Lee 等^[32]基于绿茶中的 C、EC、EGC、EGCG、ECG 和儿茶素总量 6 个指标建立了近红外分析模型, 模型的 R^2 值均大于 0.90。本研究基于晒青毛茶中 EGCG、EGC 和 GA 含量所建立的定量分析模型, 其 R^2 值均高于 0.99、RMSEC 均小于 0.16, 模型的效果更好、更稳定。

2.6 模型的验证

为了验证模型的可靠性, 运用外部验证的方法, 将三种儿茶素单体的真实值与预测值进行比较分析, 结果如表 3 所示, 三种含量模型的平均绝对误差均接近 0.10%, 平均相对误差均小于 0.50%。沈诗钰等^[27]建立的白茶可溶性糖总量的预测模型有着较好的预测准确性, 其外部验证得到的平均相对误差为 3.11%, 本实验所建模型的平均相对误差远低于 3.11%, 表明建立的晒青毛茶的三种儿茶素单体含量的定量分析模型准确度更高、预测效果更好, 在晒青毛茶儿茶素检测方面具有应用潜力。

表 3 外部验证结果

Table 3 Results of external validation

模型	绝对误差/%	平均绝对误差/%	相对误差/%	平均相对误差/%
EGCG	-0.46~0.31	0.13	0.01~0.47	0.17
EGC	-0.28~0.44	0.12	0.01~1.03	0.25
GA	-0.20~0.24	0.07	0.01~1.65	0.45

3 结论

本研究基于 NIRS 技术, 采用偏最小二乘法 (PLS) 建立了晒青毛茶中 EGCG、EGC 和 GA 三种儿茶素单体含量的近红外定量分析模型, 其中 EGCG

含量模型与 EGC 含量模型效果最优, GA 含量模型次之。EGCG 含量模型采用 Cen+Min/Max+FD 的光谱预处理方式、主成分数为 8, 模型 R^2 为 99.99%, RMSEC 为 0.17, RSD 为 0.19%; EGC 含量模型采用 Min/Max+MSC+SD 的光谱预处理方式、主成分数为 9, 模型 R^2 为 99.99%, RMSEC 为 0.15, RSD 为 0.27%; GA 含量模型采用 Min/Max+SNV+SD 的光谱预处理方式、主成分数为 8, 模型 R^2 为 99.92%, RMSEC 为 0.10, RSD 为 0.56%。外部验证结果显示三个预测模型的绝对误差和相对误差均较小, 表明模型具有较高的相关性的同时也具有较高的预测准确度和稳定性。

本文的研究对象仅取自云南宁洱县困鹿山茶区生产的 50 份晒青毛茶, 数量较少, 实用性会受到一定限制, 在后续的研究中, 将增加更多具有代表性的晒青毛茶样品, 以及晒青毛茶的特征指标, 使模型更具有实用性和说服力。另外, 本次研究使用偏最小二乘法 (PLS) 建立模型, 其算法相对单一, 在今后的研究中可以引入主成分分析 (PCA)、软独立建模分类法 (SIMCA) 和神经网络模型 (BP model) 等方法对模型进行优化, 以便于更好地探究近红外光谱检测技术在晒青毛茶品质评价方面的应用潜力。

参考文献

- [1] 马超龙.晒青毛茶加工过程中香气变化研究[D].重庆:西南大学,2017.
- [2] 宛晓春.茶叶生物化学[M].北京:中国农业出版社,2003.
- [3] 张英娜.绿茶茶汤主要儿茶素呈味特性研究[D].北京:中国农业科学院,2016.
- [4] 林海燕,刘江洪,戴秋香,等.不同光质萎凋对茶树鲜叶中没食子酸、咖啡碱和茶多酚的影响[J].福建茶叶,2021, 43(3):87-90.
- [5] XIEL W, CAI S, ZHAO T S, et al. Green tea derivative (-)-Epigallocatechin-3-gallate (egcg) confers protection against ionizing radiation-induced intestinal epithelial cell death both *in vitro* and *in vivo*[J]. Crossref, 2020, 161: 175-186.
- [6] ZHAOJ, BLAYNEYA, LIU X R, et al. Egcg binds intrinsically disordered N-terminal domain of P53 and disrupts P53-mdm2 interaction [J]. Crossref, 2021, 12(1): 986.
- [7] XU J,XU Z,ZHENG W M. A review of the antiviral role of green tea catechins [J]. Crossref, 2017, 22(8): 1337.
- [8] 刘仲华,黄建安,龚雨顺,等.茶叶功能成分的健康作用研究新进展[J].中国茶叶,2021,43(9):1-11.
- [9] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进

- 展[J].光谱学与光谱分析,2000,2:134-142.
- [10] 李长滨,肖忠闪.近红外光谱技术在农产品中的应用[J].现代牧业,2020,4(2):51-54.
- [11] ELENAB, MORENOT, GIORGIOM, et al. Organic and symbiotic fertilization of tomato plants monitored by Litterbag-NIRS and Foliar-NIRS rapid spectroscopic methods [J]. Journal of Agronomy Research, 2020, 3(1): 09.
- [12] 孟超.近红外光谱分析技术在药品快速检测中的进展[J].化工设计通讯,2022,48(4):212-214.
- [13] JINICHIH, AKIHIROT, YASUHARUY, et al. Similar hemodynamic signal patterns between compact NIRS and 52-Channel NIRS during a verbal fluency task [J]. Frontiers in Psychiatry, 2021, 12: 772339.
- [14] 徐樱萍.近红外分析技术在柴油馏出口分析中的应用[J].石油化工技术与经济,2018,34(4):43-46.
- [15] PAULA, BROSZIEST, OSTERMANNM, et al. Unterscheidung von mineralwollenmit Mahinfrarot-spektroskopie (NIRS) [J]. Bauingenieur, 2020, 95(12): 463-472.
- [16] 刘蕾,罗文文,龚淑英,等.采用近红外光谱技术定量分析绿茶中的主要呈味物质[J].中国食品学报,2008,8(6):109-115.
- [17] 李余进,李超,李家华,等.基于近红外光谱的普洱茶产地识别研究[J].湖北农业科学,2020,59(5):138-141.
- [18] WANG Y J, LI T H, LI L Q, et al. Evaluating taste-related attributes of Black tea by Micro-NIRS [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 290: 110181.
- [19] ZHANG S S, ZUO Y M, WU Q, et al. Development and validation of Near-infrared methods for the quantitation of Caffeine, Epigallocatechin-3-gallate, and moisture in Green tea production [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021, 15: 9563162.
- [20] HUANG Y F, DONG W T, ALIREZAS, et al. Development of simple identification models for four main Catechins and Caffeine in fresh Green tea leaf based on visible and Near-infrared spectroscopy [J]. Elsevier Bv, 2020, 173: 105388.
- [21] 徐惠群,魏蔚.关于茶叶中儿茶素类提取方法的探讨[J].现代食品,2019,19:120-124.
- [22] 杨兴荣,矣兵,李友勇,等.野生古茶树资源主要生化成分多样性分析[J].中国农学通报,2016,32(22):133-139.
- [23] 宁井铭,曾新生,张正竹,等.云南不同地区普洱晒青毛茶品质差异性研究[J].安徽农业大学学报,2010,37(1):1-4.
- [24] 周玉忠,陈林波,田易萍,等.云南大叶茶新材料儿茶素组含量季节变化分析[J].中国农学通报,2018,34(32):78-82.
- [25] 聂志鑫.茶叶主要组份的光谱特性研究[D].保定:河北大学,2010.
- [26] 李春霖.基于化学计量学和近红外光谱技术的龙井茶感官及化学品质评价研究[D].杭州:浙江大学,2019.
- [27] 沈诗钰,孙威江,唐琴,等.基于近红外光谱技术的白茶可溶性糖总量快速测定研究[J].天然产物研究与开发,2019,31(1):16-23.
- [28] 李赛楠,吕欣欣,林熙,等.基于近红外光谱技术建立火炬松针叶表儿茶素含量的预测模型[J].分子植物育种,2023,21(11):3761-3770.
- [29] 曾韦珊,黄林旺,吕欣欣,等.湿加松针叶儿茶素和表儿茶素总量近红外光谱预测模型的建立[J].中南林业科技大学学报,2022,42(4):22-29.
- [30] 第五鹏瑶.光谱预处理方法及其集成研究[D].天津:天津工业大学,2019.
- [31] 刘洪林.工夫红茶咖啡碱和5种儿茶素组分近红外快速测定方法的研究[J].食品工业科技,2016,37(15):316-320.
- [32] LEE M S, HWANG Y S, LEE J, et al. The characterization of Caffeine and nine individual Catechins in the leaves of Green tea (*Camellia sinensis* L.) by Near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Elsevier Bv, 2014, 158: 351-357.