

ICS 67.040

CCS G23

T/GAIA

广东省分析测试协会团体标准

T/GAIA xxx—xxxx

新会陈皮陈化年份鉴定方法 高效液相色谱- 高分辨质谱法

Identifying the aging year of Xinhui Pericarpium Citri Reticulatae by
HPLC-HRMS

征求意见稿

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

xxxx-xx-xx 发布

xxxx-xx-xx 实施

广东省分析测试协会

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件附录 A 为资料性附录。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、江门市新会区动物防疫监督所（江门市新会区农产品质量安全监督检验测试中心）、江门市新会区农学会、江门市食品检验所、广州汇标检测技术中心、北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心)、广东岭南大健康生态科技集团有限公司、广州市食品检验所、广州洪裕记茶业科技有限公司、五邑大学、广东省食品检验所、浸会大学、澳门科技大学、中国检验有限公司、香港 CMA 检定中心、食品检测有限公司、新会柑沁园陈皮茶叶有限公司。

本文件主要起草人：吴惠勤、罗辉泰、黄芳、周熙、刘畅、张春华、黄锦沛、刘春玲、梁立滨、陈林明、张梅、黄雯雯、陈健荣、林子豪、胡雯艳、洪瀚、陈文华、李辰、李冬丽、蔡展帆、许军、姜志宏、周明辉、林俊康、方俊纬、谭锦尧。

本文件为首次发布。

新会陈皮陈化年份鉴定方法 高效液相色谱-高分辨质谱法

1 范围

本文件规定了新会陈皮陈化年份鉴定的液相色谱-高分辨质谱方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

《中华人民共和国药典》（2020年版）

GB/Z 35959-2018 液相色谱-质谱联用分析方法通则

DB4407/T 70 地理标志产品 新会陈皮

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 陈皮 *Citri reticulatae pericarpium*

本品为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮。采摘成熟果实，剥取果皮，晒干或低温干燥。

3.2 新会陈皮 *Xinhui citri reticulatae pericarpium*

新会陈皮为地理标志产品保护范围内栽培的茶枝柑（*Citrus reticulata* ‘Chachi’）的果皮经晒干或烘干，并在保护区域范围内贮存陈化三年以上称为新会陈皮。按采收加工时间可分为：柑青皮（青皮）、微红皮（二红皮）和大红皮（红皮）。新会陈皮的地理标志产品保护范围为广东省江门市新会区会城街道办、大泽镇、司前镇、罗坑镇、双水镇、崖门镇、沙堆镇、古井镇、三江镇、睦洲镇、大鳌镇和江门市滨海新区管委会（原围垦指挥部）现辖行政区域。

3.3 陈皮陈化年份 *Aging year of citri reticulatae pericarpium*

指以年份表示的陈皮陈化度，说明产品达到相应等级的陈化水平。

3.4 陈皮生产年份 *Productive year of citri reticulatae pericarpium*

指采收果实并加工成果皮的年份，说明产品什么年份生产。

4 方法提要

随着陈皮陈化年份的增加，其中的化学成分发生规律性变化，分子式为 $C_{20}H_{22}O_7$ 的6个同分异构体中，前三个化合物含量随年份的增加而降低，后三个化合物含量随年份的增加而升高，其比值与陈化年

份具有显著的线性关系，利用该6个特征性成分的转化因子（S），建立了陈皮陈化年份计算模型。样品经有机溶剂提取后，高效液相色谱分离，电喷雾质谱正离子模式电离，高分辨质谱全扫描方式测定，数学模型计算得到陈皮陈化年份，结合检测时的具体年份，计算陈皮生产年份。

5 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水。

- 5.1 甲醇：色谱纯。
- 5.2 乙腈：色谱纯。
- 5.3 甲酸：色谱纯。
- 5.4 不同年份陈皮对照药材由广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）提供。

6 仪器设备

- 6.1 高效液相色谱-高分辨质谱。
- 6.2 超声波发生器。
- 6.3 分析天平：感量 0.1 mg。

7 测定步骤

7.1 样品前处理

陈皮经粉碎过筛后，准确称取0.5 g于锥形瓶中，加入70%（v/v）甲醇20 mL，称重，超声提取30 min，70%甲醇补重，滤膜过滤，装瓶。

7.2 仪器参考条件

7.2.1 液相色谱条件

- 7.2.1.1 色谱柱：Agilent RRHD C18（150×2.1 mm，1.8 μm）色谱柱或性能相当的色谱柱；
- 7.2.1.2 流动相：A相：0.1%甲酸水溶液，B相：乙腈，梯度洗脱（表1）。

表1 梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0.0	90	10
1.0	90	10
10.0	20	80
15.0	5	95
17.0	5	95
17.1	90	10
20.0	90	10

7.2.1.3 流速：0.3 mL/min；

7.2.1.4 柱温：35 °C；

7.2.1.5 进样量：1.0 μL。

7.2.2 质谱参数

质谱工作条件如下：

a) 离子源：电喷雾离子源（ESI）；

b) 扫描模式：正离子模式；

c) 扫描方式：全扫描；

d) 喷雾电压：3500 V；

e) 鞘气（N₂）温度：350 °C；

f) 鞘气（N₂）流量：11 L/min；

g) 干燥气（N₂）温度：300 °C；

h) 干燥气流速：8 L/min；

i) 离子传输管温度：325 °C；

j) 质谱扫描范围： m/z 100~1000。

7.3 液相色谱-高分辨质谱测定

将 7.1 得到的样品溶液按照 7.2 进行分析，得到陈皮样品的总离子流色谱图，从总离子流图中提取 m/z 375.1438（分子式：C₂₀H₂₂O₇）的提取离子色谱图（见附录 A），并对图中 6 个色谱峰进行积分，记录其峰面积。

8 结果计算与表述

8.1 陈皮陈化年份的计算

将 1-10 年陈皮对照药材按 7.1 与 7.2 的方法进行分析，得到目标物峰面积。按公式（1）计算转化因子。利用 Origin 软件以 Log₂P₂ 的对数模型建立转化因子与年份相关关系（如附录 B）。将样品转化因子带入得到的相关关系公式计算对应的年份，以四舍五入的方法得到整数年份。

$$S = \frac{\sqrt{A_4^2 + A_5^2 + A_6^2}}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

S —— 转化因子

A_i —— 提取离子色谱图中 1-6 号峰的峰面积（ $i=1\sim 6$ ）

8.2 陈皮生产年份的计算

根据公式（2）计算陈皮生产年份。如，样品在2024年检测，计算结果为5年陈皮，则样品生产年份为 $2024-5+1=2020$ 年。

$$Y_1 = Y_2 - Y_3 + 1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

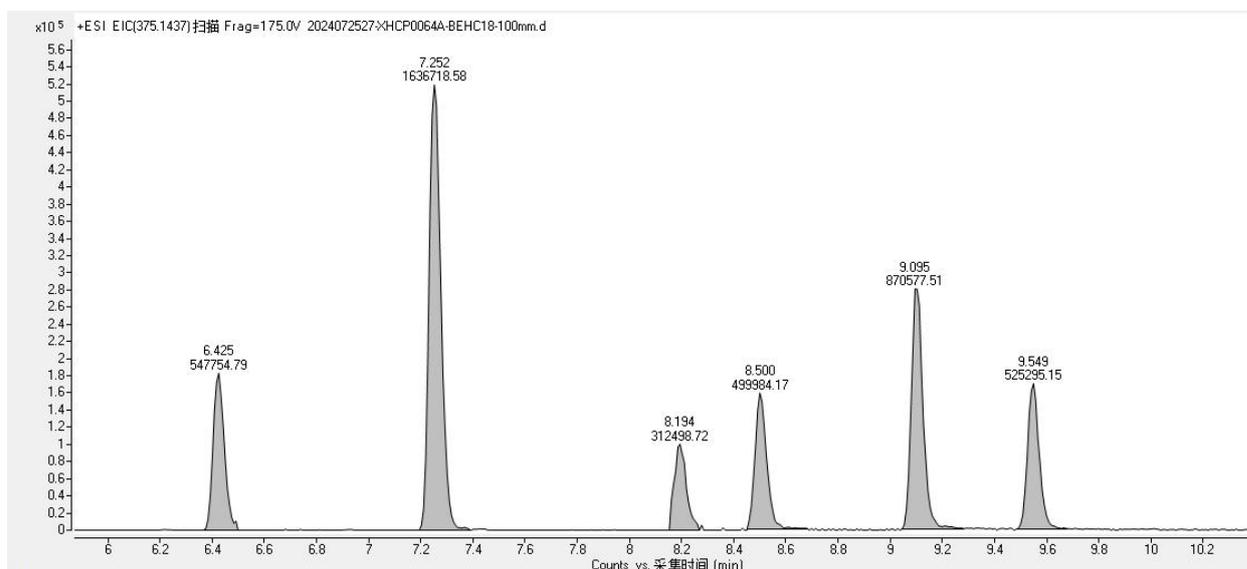
Y_1 —— 样品生产年份

Y_2 —— 检测时公元纪年

Y_3 —— 通过转化因子计算得到的年份。若年份计算结果小于 1 年，则以 1 年计。

附录A
(资料性)

特征化合物的提取离子色谱图



图A1 新会陈皮中精确质量数375.1438、分子式 $C_{20}H_{22}O_7$ 的6个化合物提取离子色谱图

附录B
(资料性)

转化因子与年份相关关系

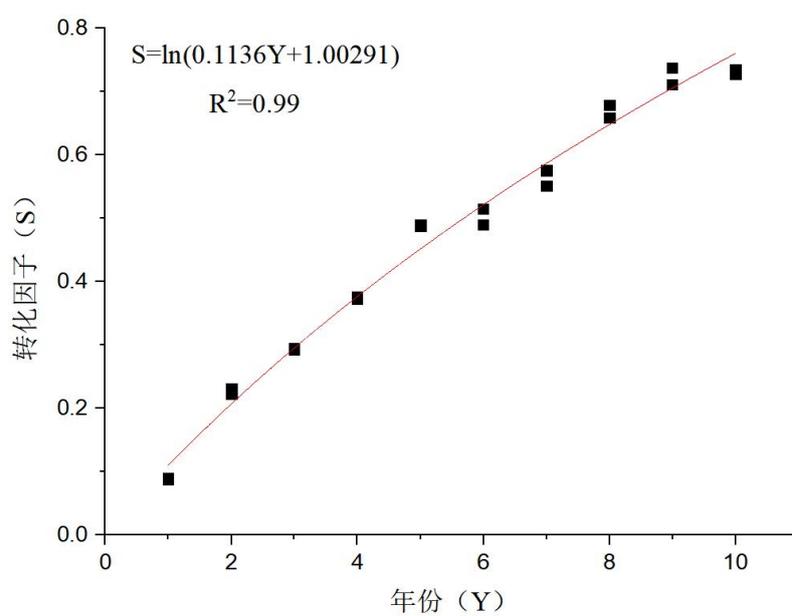


图 B1 陈皮年份 (Y) 与转化因子 (S) 相关关系图