

广东省分析测试协会团体标准  
《新会陈皮产地鉴定 电感耦合等离子  
体质谱法》

编制说明

《新会陈皮产地鉴定 电感耦合等离子体质谱法》编制组

2024 年 07 月

# 目录

一、项目背景 .....	3
二、工作简况 .....	4
2.1 任务来源 .....	4
2.2 主要工作过程 .....	4
三、标准编制原则 .....	5
四、方法研究 .....	5
4.1 样品收集 .....	5
4.2 元素含量测定 .....	6
4.3 产地判别模型的选择 .....	8
4.4 模型准确度评价 .....	9
五、与现行相关法律、法规和强制性标准的关系 .....	10
六、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议 .....	10
6.1 预期的社会效益 .....	10
6.2 贯彻实施标准的要求和措施建议 .....	10
七、结论 .....	10
八、参考文献 .....	11

# 新会陈皮产地鉴定 电感耦合等离子体质谱法

## 一、项目背景

陈皮(*Citri Reticulatae Pericarpium*)是芸香科植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)及其栽培变种的干燥成熟果皮<sup>[1]</sup>。新会陈皮是广东道地药材,位居“广东三宝”之首。2023年,新会陈皮全产业链总产值达230亿元,新会陈皮发展已成为江门产业发展的重要组成部分。

新会陈皮作为广东新会的地方特产,其市场价格也远高于其它产地陈皮。因此有商家利用不同产地陈皮在外观上的相似性,以其它产地陈皮冒充新会陈皮,以假乱真,严重损害了消费者的利益。迫切需要建立陈皮产地的鉴定标准,以维护公平竞争及消费者权益,促进新会陈皮产业发展。

目前,国外未发现陈皮产地鉴定的相关研究。国内陈皮产地鉴别方法主要包括红外光谱<sup>[2-3]</sup>、高光谱成像<sup>[4]</sup>、太赫兹光谱<sup>[5]</sup>、气相色谱-质谱<sup>[6-7]</sup>、液相色谱<sup>[8]</sup>等。光谱法和色谱法主要利用不同产地陈皮有机物组成的差异进行产地鉴别。电感耦合等离子体质谱法是针对不同产地陈皮元素组成特征的差异进行产地鉴别。植物生长与土壤、水的成分具有直接关系。植物生长通过根系吸收水中的元素,植物元素组成与其生长的土壤、水正相关。因此,植物元素组成可反映出地理特征<sup>[9]</sup>。根据药材矿物质元素的含量和种类可对药材产地进行鉴定。

本标准项目通过研究不同产地陈皮元素组成,利用统计分析方法建立不同产地陈皮判别模型,实现新会与非新会陈皮产地的准确鉴定。

## 二、工作简况

### 2.1 任务来源

新会陈皮是广东道地药材。目前，国内尚无新会陈皮产地鉴别的统一标准。根据《广东省分析测试协会团体标准制修订计划项目》要求，由广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）负责制订《新会陈皮产地鉴定方法 电感耦合等离子体质谱法》标准。

广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担制定的《新会陈皮产地鉴定方法 电感耦合等离子体质谱法》标准，是广东省分析测试协会2023年团体标准制修订计划项目，项目批文号为：粤测协字 [2023] 33号，项目计划编号为：GAIA/JH20230205，任务书起止时间为：2023年10月至2024年10月。

### 2.2 主要工作过程

- （1）收集新会、广西、湖南、四川等地陈皮样品；
- （2）利用电感耦合等离子体质谱技术分析其元素含量；
- （3）利用统计分析方法，建立新会与非新会陈皮判别方法；
- （4）本标准经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）、广州海关技术中心（越秀实验室）、广州海关技术中心（珠江新城实验室）验证，验证结果符合要求，可以用于新会与非新会陈皮产地鉴定。
- （5）根据广东省分析测试协会团体标准研究相关规定，形成了标准征求意见稿。

### 三、标准编制原则

本标准是依据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草编写的。

### 四、方法研究

#### 4.1 样品收集

本项目通过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）共收集到江门11个镇的213批次陈皮样品。通过广西陈皮协会收集到60批次广西陈皮样品，并自行采集了四川达州与湖南常德等地的陈皮样品各9批次。具体样品信息见表1。

表 1 样品信息

编号	地点	编号	地点	编号	地点	编号	地点	编号	地点
1	新会会城	61	新会司前镇	121	新会双水镇	181	新会三江镇	241	广西贵港
2	新会会城	62	新会司前镇	122	新会双水镇	182	新会三江镇	242	广西玉林
3	新会会城	63	新会司前镇	123	新会双水镇	183	新会睦洲镇	243	广西玉林
4	新会会城	64	新会司前镇	124	新会双水镇	184	新会睦洲镇	244	广西玉林
5	新会会城	65	新会罗坑镇	125	新会双水镇	185	新会睦洲镇	245	广西玉林
6	新会会城	66	新会罗坑镇	126	新会双水镇	186	新会睦洲镇	246	广西玉林
7	新会会城	67	新会罗坑镇	127	新会崖门镇	187	新会睦洲镇	247	广西玉林
8	新会会城	68	新会罗坑镇	128	新会崖门镇	188	新会睦洲镇	248	广西玉林
9	新会会城	69	新会罗坑镇	129	新会崖门镇	189	新会睦洲镇	249	广西防城港
10	新会会城	70	新会罗坑镇	130	新会崖门镇	190	新会睦洲镇	250	广西防城港
11	新会会城	71	新会罗坑镇	131	新会崖门镇	191	新会睦洲镇	251	广西防城港
12	新会会城	72	新会罗坑镇	132	新会崖门镇	192	新会睦洲镇	252	广西防城港
13	新会会城	73	新会罗坑镇	133	新会崖门镇	193	新会睦洲镇	253	广西防城港
14	新会会城	74	新会罗坑镇	134	新会崖门镇	194	新会睦洲镇	254	广西防城港
15	新会会城	75	新会罗坑镇	135	新会崖门镇	195	新会大鳌镇	255	广西防城港
16	新会会城	76	新会罗坑镇	136	新会崖门镇	196	广西浦北	256	四川达州
17	新会会城	77	新会罗坑镇	137	新会崖门镇	197	广西浦北	257	四川达州
18	新会会城	78	新会罗坑镇	138	新会崖门镇	198	广西浦北	258	四川达州
19	新会会城	79	新会罗坑镇	139	新会崖门镇	199	广西浦北	259	四川达州
20	新会会城	80	新会双水镇	140	新会崖门镇	200	广西浦北	260	四川达州
21	新会会城	81	新会双水镇	141	新会崖门镇	201	广西浦北	261	四川达州
22	新会会城	82	新会双水镇	142	新会崖门镇	202	广西浦北	262	四川达州

编号	地点	编号	地点	编号	地点	编号	地点	编号	地点
23	新会会城	83	新会双水镇	143	新会沙堆镇	203	广西浦北	263	四川达州
24	新会会城	84	新会双水镇	144	新会沙堆镇	204	广西浦北	264	四川达州
25	新会会城	85	新会双水镇	145	新会沙堆镇	205	广西浦北	265	湖南常德
26	新会会城	86	新会双水镇	146	新会沙堆镇	206	广西浦北	266	湖南常德
27	新会会城	87	新会双水镇	147	新会沙堆镇	207	广西浦北	267	湖南常德
28	新会会城	88	新会双水镇	148	新会沙堆镇	208	广西浦北	268	湖南常德
29	新会会城	89	新会双水镇	149	新会沙堆镇	209	广西浦北	269	湖南常德
30	新会大泽镇	90	新会双水镇	150	新会沙堆镇	210	广西浦北	270	湖南常德
31	新会大泽镇	91	新会双水镇	151	新会沙堆镇	211	广西浦北	271	湖南常德
32	新会大泽镇	92	新会双水镇	152	新会古井镇	212	广西浦北	272	湖南常德
33	新会大泽镇	93	新会双水镇	153	新会古井镇	213	广西浦北	273	湖南常德
34	新会大泽镇	94	新会双水镇	154	新会古井镇	214	广西浦北	274	新会会城
35	新会大泽镇	95	新会双水镇	155	新会古井镇	215	广西浦北	275	新会大泽镇
36	新会大泽镇	96	新会双水镇	156	新会古井镇	216	广西浦北	276	新会司前镇
37	新会大泽镇	97	新会双水镇	157	新会古井镇	217	广西浦北	277	新会古井镇
38	新会大泽镇	98	新会双水镇	158	新会古井镇	218	广西浦北	278	新会会城
39	新会大泽镇	99	新会双水镇	159	新会古井镇	219	广西钦州	279	新会古井镇
40	新会大泽镇	100	新会双水镇	160	新会古井镇	220	广西钦州	280	新会三江镇
41	新会大泽镇	101	新会双水镇	161	新会古井镇	221	广西钦州	281	新会司前镇
42	新会大泽镇	102	新会双水镇	162	新会古井镇	222	广西钦州	282	新会会城
43	新会大泽镇	103	新会双水镇	163	新会古井镇	223	广西钦州	283	新会三江镇
44	新会大泽镇	104	新会双水镇	164	新会古井镇	224	广西钦州	284	新会司前镇
45	新会大泽镇	105	新会双水镇	165	新会古井镇	225	广西钦州	285	新会会城
46	新会大泽镇	106	新会双水镇	166	新会古井镇	226	广西钦州	286	新会古井镇
47	新会大泽镇	107	新会双水镇	167	新会古井镇	227	广西钦州	287	新会会城
48	新会大泽镇	108	新会双水镇	168	新会三江镇	228	广西钦州	288	新会双水镇
49	新会司前镇	109	新会双水镇	169	新会三江镇	229	广西钦州	289	新会三江镇
50	新会司前镇	110	新会双水镇	170	新会三江镇	230	广西钦州	290	新会古井镇
51	新会司前镇	111	新会双水镇	171	新会三江镇	231	广西钦州	291	新会双水镇
52	新会司前镇	112	新会双水镇	172	新会三江镇	232	广西钦州		
53	新会司前镇	113	新会双水镇	173	新会三江镇	233	广西钦州		
54	新会司前镇	114	新会双水镇	174	新会三江镇	234	广西钦州		
55	新会司前镇	115	新会双水镇	175	新会三江镇	235	广西贵港		
56	新会司前镇	116	新会双水镇	176	新会三江镇	236	广西贵港		
57	新会司前镇	117	新会双水镇	177	新会三江镇	237	广西贵港		
58	新会司前镇	118	新会双水镇	178	新会三江镇	238	广西贵港		
59	新会司前镇	119	新会双水镇	179	新会三江镇	239	广西贵港		
60	新会司前镇	120	新会双水镇	180	新会三江镇	240	广西贵港		

## 4.2 元素含量测定

### 4.2.1 样品前处理

取陈皮样品，粉碎过二号筛，称取约0.5 g，精确至0.1mg，于聚四氟乙烯消解管中，加入5 mL浓硝酸，放置30 min后，放入微波消解仪中消解，于200℃消解25 min，冷却，取出消解管，于120℃赶酸约20 min，消解液转移到25 mL比色管中，并用超纯水定容到刻度。同时，按上述步骤进行消解制备全流程空白。若元素浓度超出线性范围则根据实际情况稀释进样。

#### 4.2.2 电感耦合等离子体质谱仪条件

色射频功率：1550 W；采样深度：8 mm；雾化器：MicroMist；雾化室温度：2℃；等离子体气（氩气）：15 L/min；辅助气（氩气）：0.8 L/min；载气（氩气）：1.03 L/min；碰撞气（氦气）：4.3 mL/min；蠕动泵转速：0.1 r/s；元素及质量数：<sup>7</sup>Li、<sup>9</sup>Be、<sup>11</sup>B、<sup>23</sup>Na、<sup>24</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>31</sup>P、<sup>39</sup>K、<sup>44</sup>Ca、<sup>45</sup>Sc、<sup>47</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>56</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>69</sup>Ga、<sup>75</sup>As、<sup>78</sup>Se、<sup>85</sup>Rb、<sup>88</sup>Sr、<sup>89</sup>Y、<sup>95</sup>Mo、<sup>107</sup>Ag、<sup>111</sup>Cd、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>133</sup>Cs、<sup>137</sup>Ba、<sup>139</sup>La、<sup>140</sup>Ce、<sup>141</sup>Pr、<sup>146</sup>Nd、<sup>147</sup>Sm、<sup>151</sup>Eu、<sup>157</sup>Gd、<sup>159</sup>Tb、<sup>163</sup>Dy、<sup>165</sup>Ho、<sup>166</sup>Er、<sup>169</sup>Tm、<sup>172</sup>Yb、<sup>175</sup>Lu、<sup>202</sup>Hg、<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi、<sup>238</sup>U、<sup>103</sup>Rh、<sup>185</sup>Re。

#### 4.2.3 模型中元素种类的选择

根据陈皮种元素含量测定结果，排除超过50%样品中含量低于定量限的元素。最终选择41种目标元素进行后续分析。元素种类及质量数为：<sup>7</sup>Li、<sup>11</sup>B、<sup>23</sup>Na、<sup>24</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>31</sup>P、<sup>39</sup>K、<sup>44</sup>Ca、<sup>47</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>56</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>75</sup>As、<sup>85</sup>Rb、<sup>88</sup>Sr、<sup>89</sup>Y、<sup>95</sup>Mo、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>133</sup>Cs、<sup>137</sup>Ba、<sup>139</sup>La、<sup>140</sup>Ce、<sup>141</sup>Pr、<sup>146</sup>Nd、<sup>147</sup>Sm、<sup>151</sup>Eu、<sup>157</sup>Gd、<sup>159</sup>Tb、<sup>163</sup>Dy、<sup>165</sup>Ho、<sup>166</sup>Er、<sup>172</sup>Yb、<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb、<sup>238</sup>U。

### 4.3 产地判别模型的建立

正交偏最小二乘法判别分析（OPLS-DA）作为一种有监督的模式识别方法，将正交信号校正方法与偏最小二乘法进行结合，通过识别并去除自变量X中与分类变量Y无关的信息，使得分类信息主要集中在一个主成分中，建立高效稳定的预测模型。

将291批次陈皮样品随机筛选各产地的约70%样品（共203批次，其中新会153批次，广西42批次，湖南6批次，四川6批次）作为模型组，剩余84批次作为验证组。为区分新会陈皮与非新会陈皮，所有样品分为新会组与非新会组。其中，四川、湖南与广西样品为非新会组。将模型组元素含量结果导入SIMCA软件中。元素含量经取对数（Log10）转换，Par标准化，建立OPLS-DA模型，结果见图2。OPLS-DA模型的 $R^2X=0.655$ ， $R^2Y=0.815$ ， $Q^2=0.784$ 。200次置换检验结果见图3， $R^2=(0.0, 0.0878)$ ， $Q^2=(0.0, -0.197)$ 。说明模型预测良好，且没有过拟合。

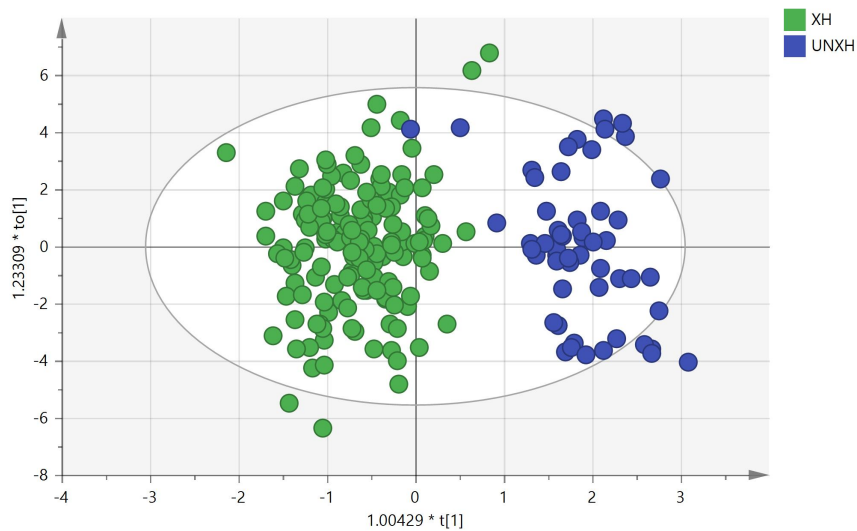


图1 新会与非新会陈皮 OPLS-DA 得分图



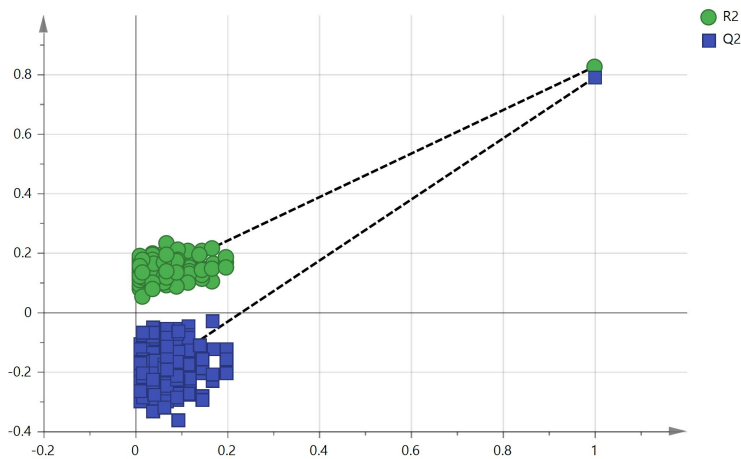


图 2 OPLS-DA 模型置换检验结果

#### 4.4 模型准确度评价

利用 SIMCA 的预测功能预测模型组与验证组样品的分组情况，结果见表 3。

表 3 模型计算结果准确度

	组别	产地	样品数	预测结果		准确度/%
				新会	非新会	
模型组	新会	新会	153	152	1	98.5
		四川	6	-	6	
	非新会	湖南	6	-	6	
		广西	42	2	40	
验证组	新会	新会	60	60	-	100
		四川	3	-	3	
	非新会	湖南	3	-	3	
		广西	18	-	18	

结果表明，模型组中所有 1 个新会样品产地预测为非新会，非新会陈皮中有 2 个广西陈皮预测为新会陈皮。模型组准确度达 98.5%。验证组中所有新会陈皮产地预测为新会，四川、湖南、广西等地样品预测为

非新会，准确度为 100%。结果准确度高，可用于新会陈皮产地判别。

## 五、与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

符合现行相关法律、法规和强制性标准的规定，目前没有相关的国际标准、国家标准、行业标准和地方标准。

## 六、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议

### 6.1 预期的社会效益

“新会陈皮产地鉴定方法 电感耦合等离子体质谱法”团体标准的制定和发布，为陈皮的质量监控提供了一个科学的检测方法，有利于政府相关部门对陈皮市场的质量监控，保护消费者利益，促进新会陈皮产业发展。

### 6.2 贯彻实施标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议起草单位和广东省分析测试协会联合向食品检测及相关检测机构开展标准的培训，并向新会陈皮企业标准宣贯；同时，建议政府相关部门在陈皮质量监控中，增加本标准检测项目，作为陈皮质量控制指标。

## 七、结论

本法采用电感耦合等离子体质谱法结合 OPLS-DA 的统计分析方法，制定了新会陈皮与非新会陈皮产地鉴定方法。模型组与验证组的准确度分别为 98.5%与 100%。方法经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）、广州海关技术中心（越秀实验室）、广州海关技术中心（珠江新城实验室）验证（验证报告另附），表明本

方法可用于新会陈皮产地的鉴定。

## 八、参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 199-200.
- [2] 郭念欣, 蔡佳良, 姬生国. 近红外光谱技术在陈皮道地性分析中的应用[J]. 中国药房, 2013, 24(15): 1394-1396.
- [3] 余梅, 李尚科, 杨菲, 等. 基于近红外光谱技术与优化光谱预处理的陈皮产地鉴别研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(1): 65-71.
- [4] 张悦, 王游游, 张婷, 等. 高光谱结合图分割算法快速鉴别不同尺度产地陈皮[J]. 化学试剂, 2023, 45(1): 136-143.
- [5] 余静孝, 韦庆益, 罗洁, 等. 结合SG-LDA-SVC的太赫兹时域光谱快速无损鉴别陈皮产地的方法研究[J]. 现代农业装备, 2022, 43(04): 16-21; 28.
- [6] 杨雪燕, 温光和, 盛光发, 等. 基于GC-MS指纹图谱和化学计量学方法鉴别陈皮[J]. 香料香精化妆品, 2022(1): 1-6; 19.
- [7] 陈明权, 商雪莹, 石洪超, 等. 基于SPME-GC-MS技术快速鉴别不同产地的陈皮[J]. 广州中医药大学学报, 2023, 40(6): 1498-1502.
- [8] 胡继藤, 刘基华, 陈富钦, 等. 基于HPLC图谱和化学计量学方法对不同产地与种源陈皮的鉴别研究[J]. 今日药学, 2019, 29(6): 383386.
- [9] BENNION M, MORRISON L, BROPHY D, et al. Trace element fingerprinting of blue mussel (*Mytilus edulis*) shells and soft tissues successfully reveals harvesting locations[J]. Sci Total Environ, 2019, 685: 50-58.