

团 体 标 准

T/GDGAA 000X-202X

陈皮年份检测方法

Determination of the age of ChenPi

（征求意见稿）

2022-09-05

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

202X-00-00 发布

202X-00-00 实施

广东省参茸协会

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由太赫兹科技应用（广东）有限公司提出。

本文件由广东省参茸协会归口。

本文件起草单位：太赫兹科技应用（广东）有限公司、江门市华讯方舟科技有限公司、广州海关技术中心、江门海关技术中心、广东省中药研究所、中粮营养健康研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司、广东道地中药有限公司、特一药业集团股份有限公司、大翔医药集团有限公司、江门新会区新慧农场有限公司。

本文件主要起草人：李茜、郑成勇、黄玉青、李晓辉、涂礼亚、梁一峰。

陈皮年份检测方法

1 范围

本文件规定了测定陈皮年份的方法。

本文件适用于陈皮的年份测定。

2 规范性引用文件

下列文件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。

DB4407/T 70 地理标志产品 新会陈皮

DB4407/T 69 地理标志产品 新会柑

T/GDGAA 0004-2022 太赫兹量子指纹中药质量控制检测分析系统

GB/T 29858-2013 分子光谱多元校正定量分析通则

GB/T 37969-2019 近红外光谱定性分析通则

《中华人民共和国药典》（2020年版）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

陈皮 *chenpi*

本品为芸香科植物橘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 chenpi*

新会陈皮地理标志产品保护范围内栽培的茶枝柑（*Citrus reticulata* ‘Chachi’）（大种油身品系、细种油身品系）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

陈皮年份 xinhui chenpi age

陈皮的年份分为生产年份和陈化年份。

生产年份——指采收果实并加工成果皮的年份；

陈化年份——指以年份表示的陈皮陈化度；

本标准是指生产年份。

3.4

太赫兹光谱法 terahertz spectroscopy

太赫兹光谱是指频率处于0.1 THz~10.0 THz的电磁波，食品、药品中生物大分子均具有特定太赫兹（THz）波谱指纹，物质的大分子的弱相互作用、骨架振动和偶极子旋转所对应的吸收频率正好处于太赫兹（THz）频谱范围。

3.5

太赫兹量子指纹中药质量控制检测分析系统 Terahertz quantum fingerprint detection and analysis system for quality control of traditional chinese medicine

一种利用脉冲太赫兹（THz）波进行光谱检测的装置，在测量中能够同时获得太赫兹（THz）脉冲的振幅和相位信息，通过对时间波形进行傅里叶变换能直接得到样品的吸收系数、折射率等光学参数，具有探测灵敏度和较宽的探测带宽，可以显示中药太赫兹光谱量子指纹图谱参数信息。

3.6

吸收系数谱 absorption coefficient spectrum

根据太赫兹（THz）光学参数理论计算模型计算出样品吸收系数。

3.7

训练样品 training samples

属性、特征或组成已知的样品。

3.8

训练集 training set

训练样品的集合。

3.9

验证样品 validation samples

用于验证类模型判别能力的样品，其属性、特征或组成已知。

3.10

验证集 validation set

验证样品的集合。

3.11

训练 training

找出太赫兹光谱与样品属性、特征或组成之间关系的过程，即建立分类模型过程。

3.12

判别正确率 discriminant rate

采用模型判别出来正确样品数占本类验证样品总数计算的百分比，在定性分析中用来评价鉴别模型的实际判别能力。

3.13

预测年份 forecast age

根据所建立的模型，代入待测样品的太赫兹光谱计算所得到的年份值。

3.14

年份误差 age error

用预测年份减去真实年份的绝对值。

4 原理与方法

4.1 基本原理

使用太赫兹量子指纹中药质量控制检测分析系统设备测定陈皮样品，获得太赫兹光谱图谱。本标准通过采用太赫兹光谱建立陈皮年份检测模型，应用检测模型和待测样品太赫兹光谱实现年份检测的一种快速分析方法。即将待测陈皮样品的太赫兹光谱输入检测模型，检测出待测陈皮的年份。

5 试剂和材料

5.1 样品

直接以陈皮作为试样。

5.2 材料

筛网（100目，粒径120 μ m）、直径13mm的打孔器。

6 仪器和设备

6.1 太赫兹量子指纹中药质量控制检测分析系统

6.2 软件：python3.9 或 matlab 软件

6.3 粉碎机

6.4 压片机：压力量程 0~15t

6.5 分析天平：感量 0.0001g

6.6 游标卡尺：量程 150mm，0.01mm

7 分析步骤

7.1 样品制备

使用粉碎机将陈皮样品粉碎成粉末，过100目筛网过筛，称取100mg~200mg的样品，使用压片机，制成厚度约1~4mm、直径13mm的圆形小片，并测量其厚度。

7.2 样品测定

7.2.1 仪器参数

a) 样品测量温度：18℃~30℃；

b) 频率带宽范围：0.1THz~4THz；

c) 信噪比频率 $\geq$ 20 dB；

d) 时域信号长度 $>$ 100 ps；

e) 样品仓处于密闭的状态，氮气流量在15L~25L/min的范围内，吹扫30 min，使样品仓的湿度小于5%；

f) 平均次数：100；

g) 重复次数：1；

7.2.2 放置样品架，获取太赫兹参考信号；

7.2.3 把经前处理的样品放入样品仓，测定，获得太赫兹光谱曲线。

7.3 建立陈皮年份检测模型

选择决策树集成模型随机森林模型（RandomForestEntr）建立陈皮年份检测模型，决策树的最大深度（max_depth）为10，树数目（n_estimators）为50，模型和各项参数根据最优年份预测精度选取。

以陈皮样品的太赫兹光谱数据作为训练集，年份作为输出，建立陈皮年份检测模型。以待测陈皮样品的太赫兹光谱数据作为输入，输出值即为对应陈皮样品的年份。

8 检测判定依据

8.1 年份误差

陈皮年份预测模型的年份误差e按式（1）进行计算：

$$e = |y' - y| \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- y'——陈皮预测年份，单位为年；
- y ——陈皮实际年份，单位为年；

8.2 年份预测精度

年份预测精度是评价年份预测模型的实际判别能力，按式（1）进行计算：

$$\text{精度}(\%) = \frac{\text{预测年份样品数}}{\text{验证集样品总数}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

年份误差e≤2（即误差2年内）的预测精度需要大于或等于90%。

8.3 验证集试验精密度

验证集的年份预测精度需要进行随机6次或6次以上的验证测试，以考察模型判别的可靠性。6次的精度结果以相对标准偏差（RSD）作为指标，RSD≤5%，模型才能被接受。

$$\text{标准偏差}(\text{SD}) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- x_i为每次验证测试的年份预测精度；
- $\bar{x}$ 为验证测试的平均精度；
- n为验证测试次数。

$$\text{相对标准偏差}(\text{RSD}) = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

A

附录 A (资料性) 陈皮年份检测方法应用示例

A.1 仪器和设备

A.1.1 太赫兹量子指纹中药质量控制检测分析系统

A.1.2 软件: python3.9或matlab软件

A.1.3 粉碎机

A.1.4 压片机: 压力量程0~15t

A.1.5 分析天平: 感量0.0001g

A.2 游标卡尺: 量程 150mm, 0.01mm样品准备

新会陈皮样品若干批次(批次>200), 选取压片法, 按照7.1.1步骤进行制备样品, 每批制备6片。

A.3 数据采集

按照7.2步骤下测定陈皮样品, 获得太赫兹光谱, 选择太赫兹的吸收系数谱图作为分析, 光谱曲线见图A.3。

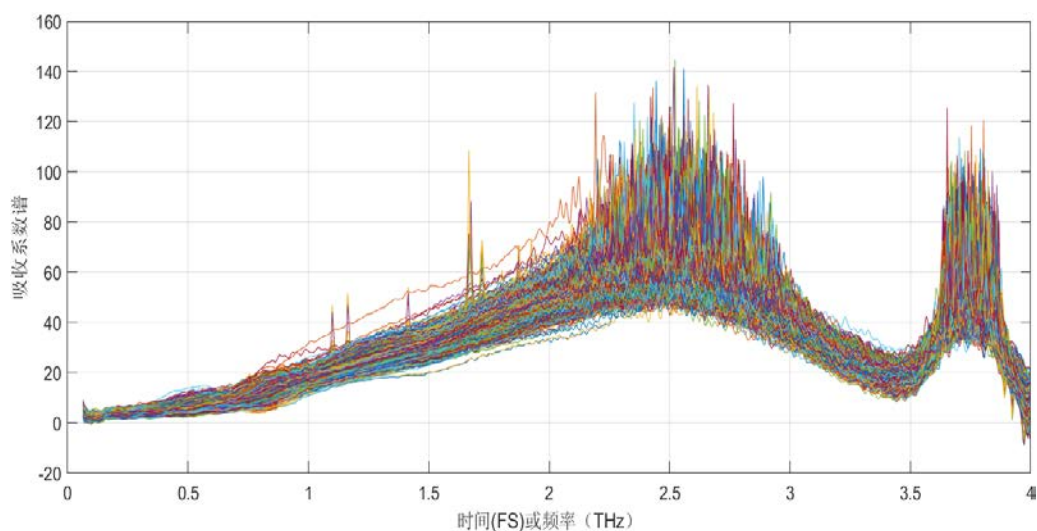


图 A.3 新会陈皮样品太赫兹吸收系数谱 (0~4THz)

A.4 训练集和验证集样品选择

验证集样品每个年份选择3批次作为验证集，剩余样品作为训练集。

A.5 模型建立

选择决策树集成模型随机森林模型（RandomForestEntr）建立新会陈皮年份检测模型，决策树的最大深度（max_depth）为10，树数目（n_estimators）为50，模型和各项参数可根据具体情况而选取。随机进行6次验证测试，每次训练集和验证集样品随机划分。

选择合适的谱图和频率范围，得出最优年份预测精度。

A.6 模型验证

使用验证集样品验证模型，依据8.1、8.2、8.3项下计算新会陈皮年份预测模型的精度和精密度，结果见表A.6。

表A.6 模型验证结果

测试次数	e≤2 年份预测精度 (%)	平均值(%)	SD	RSD(%)
1	90.28	92.7	1.80	1.9
2	94.44			
3	94.44			
4	90.97			
5	93.75			
6	92.36			
7	90.28			

本方法采用随机森林模型（RandomForestEntr）建立新会陈皮年份预测模型，年份误差2年内的预测精度为92.7%，验证集精密为1.9%，可用于陈皮年份的检测。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6040-2019 红外光谱分析方法通则
 - [2] GB/T 32198-2015 红外光谱定量分析技术通则
 - [3] GB/T 32199-2015 红外光谱定性分析技术通则
 - [4] GB/T 37969-2019 近红外光谱定性分析通则
 - [5] 基于太赫兹时域光谱的生物分子检测技术研究 （浙江大学博士学位论文）
-