

• 药剂与工艺 •

基于智能感官技术及BP神经网络的制枳壳饮片发酵程度快速判别研究

罗雨婷¹, 陈雪梅¹, 卢晓梅¹, 方杨冰¹, 许晓玲¹, 黄爱华¹, 杨婷^{1,2}, 汪金玉¹, 夏荃^{1*}

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 广州南方学院中医药健康学院, 广东 广州 510900

摘要:目的 基于智能感官技术对不同发酵程度的制枳壳饮片外观性状进行分析, 并构建制枳壳发酵程度的快速辨识模型以及外观性状与内在质量的逐步回归模型, 以期对制枳壳饮片质量评价提供参考。方法 通过测色仪、电子鼻测定不同发酵程度制枳壳的外观性状指标(颜色、气味), 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)、Fisher线性判别分析、反向传播(back propagation, BP)神经网络算法等多种化学计量学方法, 建立不同发酵程度制枳壳饮片快速辨识模型。采用HPLC法对枳壳中8种黄酮类成分(柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素)进行定量测定, 并将制枳壳饮片外观性状与黄酮类成分进行相关性分析和逐步回归分析, 建立颜色、气味与内在成分之间的定量模型。结果 单源的色度值、气味特征值不能将生枳壳与不同发酵程度制枳壳完全区分, 基于“色度-气味”数据融合建立的BP神经网络判别模型较Fisher线性判别模型分类预测效果更好, 能够快速、准确地辨识不同发酵程度制枳壳饮片。相关性分析结果显示, 制枳壳饮片色度值与所含8种黄酮类成分含量具有显著的相关性, 电子鼻气味响应值与成分之间呈现不同程度的相关性, 进一步构建的逐步回归模型可通过颜色、气味的外观性状参数快速预测制枳壳饮片主要黄酮类成分的含量变化。结论 基于“色度-气味”构建的BP神经网络辨识模型可以快速准确判别制枳壳发酵程度, “外观性状-成分”回归模型的建立为制枳壳质量的快速检测提供科学依据。

关键词: 制枳壳; 发酵; 智能感官技术; BP神经网络; 快速判别; 外观性状; 质量评价; 颜色; 气味; 主成分分析; 正交偏最小二乘-判别分析; Fisher线性判别分析; 化学计量学; HPLC; 黄酮; 柚皮苷; 新橙皮苷; 芸香柚皮苷; 橙皮苷; 枸橼苷; 橙皮素-7-O-葡萄糖苷; 柚皮素; 橙皮素

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)04-1159-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.04.005

Research on rapid identification of fermentation degree of processed *Aurantii Fructus* pieces based on intelligent sense combined with back propagation neural network

LUO Yuting¹, CHEN Xuemei¹, LU Xiaomei¹, FANG Yangbing¹, XU Xiaoling¹, HUANG Aihua¹, YANG Ting^{1,2}, WANG Jinyu¹, XIA Quan¹

1. School of Pharmaceutical Science, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. School of Traditional Chinese Medicine Health, Nanfang College Guangzhou, Guangzhou 510900, China

Abstract: Objective The appearance characteristics of processed *Aurantii Fructus* (PAF) with different fermentation degrees were analyzed using intelligent sensory technology. A rapid identification model of fermentation degrees of PAF and a stepwise regression model of appearance and intrinsic quality were established to provide a reference for the quality evaluation of PAF pieces. **Methods** The appearance characteristics (color and odor) of PAF with different fermentation degrees were determined by spectrophotometric

收稿日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81873003); 国家中医药管理局科技司项目“特色炮制技术规律发掘—蒸制”(GZY-KJS-2022-054)

作者简介: 罗雨婷(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制工艺及炮制机制。Tel: 13729155421 E-mail: 1601279351@qq.com

*通信作者: 夏荃(1971—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事中药炮制机制研究。Tel: (020)39358257 E-mail: xia@gzucm.edu.cn

colorimeter and electronic nose. Multivariate statistical analysis techniques including principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), Fisher linear discriminant analysis, and back propagation (BP) neural network algorithm were applied to establish a rapid identification model of PAF with different fermentation degrees. The contents of eight flavonoids in PAF (naringin, neohesperidin, narirutin, hesperidin, poncirin, hesperetin-7-O-glucoside, naringenin, and hesperetin) were determined by HPLC to establish correlation between their chemical components and appearance characteristics. The quantitative model between color, odor, and intrinsic components was established by stepwise regression analysis. **Results** The colorimetric values and odor characteristic value of a single source could not completely differentiate between *Aurantii Fructus* (AF) and PAF with different fermentation degrees. The BP neural network discrimination model based on source fusion of “chroma-odor” had better classification and prediction effect than the Fisher linear discrimination model, and could quickly and accurately identify the fermentation degree of PAF. Correlation analysis found that chromaticity values of PAF were significantly correlated with the contents of eight flavonoids, and electronic nose odor response values showed different degrees of correlation with the components. The changes in the content of main flavonoids in PAF could be quickly predicted through the parameters of color and odor using the stepwise regression model. **Conclusion** The BP neural network discrimination model based on “chroma-odor” can identify the fermentation degree of PAF quickly and accurately, and the establishment of the “appearance characteristics-composition” regression model can provide a scientific basis for rapid quality detection of PAF.

Key words: processed *Aurantii Fructus*; fermentation; intelligent sensory technology; back propagation neural network; rapid identification; appearance characteristics; quality evaluation; color; odor; principal component analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; Fisher linear discriminant analysis; chemometrics; HPLC; flavonoids; naringin; neohesperidin; narirutin; hesperidin; poncirin; hesperidin-7-O-glucoside; naringenin; hesperetin

枳壳 *Aurantii Fructus* (AF) 为芸香科柑橘属植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实, 具有理气宽中、行气消胀的作用^[1]。生枳壳作用过于峻燥, 为缓和药性, 临床上常以炮制品入药^[2]。制枳壳 (processed *Aurantii Fructus*, PAF) 是广东、香港等岭南地区的特色炮制品种, 采用先发酵后蒸制的工艺炮制而成, 可较好地缓和生品的峻燥之性^[3], 被《广东省中药炮制规范》^[4]所记载, 在岭南地区广泛使用。发酵是制枳壳炮制过程中的关键环节, 但其重要性在实际生产中往往被忽视。目前, 枳壳的发酵普遍采用自然发酵的方式, 在岭南常年高温高湿的气候条件下, 极易出现发酵过度的现象; 另外, 部分生产企业为缩短生产周期, 常采用未经发酵的清蒸枳壳冒充制枳壳投放市场, 严重加剧了市场中制枳壳质量参差不齐的现象。当前对制枳壳的质量评价主要依赖于人为经验对颜色、气味等外观性状的直观检查, 存在一定的主观性与局限性。尤为关键的是, 无论先期是否经过发酵或发酵是否过度, 经过蒸制后, 制枳壳成品均呈现出相似的外观性状, 难以通过经验来判别区分, 对制枳壳的质量控制构成了严峻挑战。

课题组前期研究发现, 在 37 °C、相对湿度 90% 的条件下, 发酵 2 d 的枳壳发酵品品质最佳, 且通过柚皮素等黄酮类成分的含量变化可以区分枳壳的发酵程度^[5-6], 但由于涉及的对照品较多, 分析成

本高, 方法较复杂, 难以满足实际应用中快速简便的需求。因此, 建立一种能够快速识别制枳壳饮片发酵程度并检测其质量的方法, 对于确保制枳壳的品质稳定与提升市场信任度具有重要意义。

电子眼、电子鼻等智能感官技术凭借检测简捷、高效的特点, 可以克服人为主观经验判别的干扰, 在中药饮片质量评价领域的应用日趋广泛^[7-8]。然而, 随着这些技术的深入应用, 所产生的数据规模也日益庞大。因此, 构建高效且精准的数学模型具有重要意义。反向传播 (back propagation, BP) 神经网络是一种基于误差反向传播的人工神经网络模型, 该模型具有高容错性和自学习的能力, 尤其在处理复杂的非线性问题时, 相比于传统多元统计分析模型, 表现出更优异的分类和预测能力^[9-11]。因此, 本研究将运用“电子眼”“电子鼻”2种智能感官技术对不同发酵程度制枳壳的颜色、气味的性状参数进行量化, 通过建立“色度-气味”的BP神经网络模型, 对未发酵与发酵过度的制枳壳进行快速鉴别, 并采用逐步回归分析方法建立回归模型, 对饮片中的8种黄酮类成分的含量进行预测, 为制枳壳质量的快速检测提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Agilent1260型高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司; 3nh-YS60型台式分光测色仪, 深圳市三恩时科

技有限公司；cNose-18型电子鼻，上海保圣实业发展有限公司；AUY120型万分之一天平，广州湘仪机电设备有限公司；BT125D型电子分析天平，德国赛多利斯公司。

1.2 药材

9批枳壳药材分别收集于江西省（批号分别为2309001、2309002、2309004）、重庆市（批号分别为2309006、2309007、2309010）和湖南省（批号分别为2309013、2309014、2309015），经广州中医药大学中药鉴定教研室张丹雁教授鉴定，为芸香科柑橘属植物酸橙 *C. aurantium* L.及其栽培变种的干燥未成熟果实。

1.3 试药

对照品柚皮苷（批号 PS012062）、新橙皮苷（批号 PS011239）、芸香柚皮苷（批号 PS011543）、橙皮苷（批号 PS011588）、枸橼苷（批号 PS010580）、橙皮素-7-O-葡萄糖苷（批号 PS020721）、柚皮素（批号 PS010355）、橙皮素（批号 PS000219），质量分数均>98.0%，均购自成都普思生物科技有限公司；乙腈、甲醇，色谱纯，德国 Merck 公司；磷酸，色谱纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；甲醇，分析纯，广州化学试剂厂；超纯水由 Neo Lab Pure 智能超纯水机制备。

2 方法与结果

2.1 不同发酵程度制枳壳饮片及其粉末的制备

2.1.1 生枳壳饮片 参照《中国药典》2020年版一部“枳壳”项下收载枳壳饮片炮制方法，除去杂质，洗净，润透，切成薄片，45℃干燥8h后筛去碎落的瓢核，即得生枳壳饮片，分别编号为 SP1~SP9，SP1 外观见图 1。



图 1 生枳壳 (SP1) 与不同发酵程度的制枳壳饮片 (FJ0D1、FJ2D1、FJ5D1) 和粉末性状变化图

Fig. 1 Changes in characteristics of decoction pieces and powder of AF (SP1) and PAF (FJ0D1, FJ2D1, FJ5D1) with different fermentation degrees

2.1.2 制枳壳饮片 参照《广东省中药炮制规范》1984年版以及企业实际生产工艺制备制枳壳饮片。取枳壳原药材约 150 g，除去杂质，洗净，加水浸泡 4 h 后，取出，置于恒温恒湿箱（温度为 37℃、相对湿度为 90%）中发酵，分别于发酵第 0、2、5 天取出 50 g，洗净，蒸制 6 h，闷 1 夜，取出切片，45℃干燥 8 h^[4-5]，即得制枳壳饮片。发酵第 0、2、5 天分别作为未发酵、发酵适中、发酵过度的 3 种不同发酵程度制枳壳样品，分别编号为 FJ0D1~FJ0D9、FJ2D1~FJ2D9、FJ5D1~FJ5D9，其中发酵 0 d 的炮制品即为清蒸枳壳 (FJ0D1~FJ0D9)，部分样品外观见图 1。

2.1.3 生、制枳壳粉末 将各样品粉碎过三号筛，即得 36 批枳壳样品粉末，部分样品外观见图 1。

2.2 不同发酵程度制枳壳饮片色度值的测定与分析

2.2.1 测定条件 测定光源为 D65，观察视野为 10°，测量直径为 8 mm。

2.2.2 样品测定 经黑白校正后，取“2.1”项下枳壳样品粉末适量，平铺满培养皿底部，平行制备 3 份，记录亮度值 (L^*)、红绿度值 (a^*) 和黄蓝度值 (b^*)，并依据公式计算各样品的总色差值 (E^*_{ab})，取平均值，结果见表 1。

$$E^*_{ab} = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

由图 1 可观察到，生枳壳与制枳壳有明显的颜色变化，但发酵不同程度的制枳壳颜色差别较难以肉眼区分。通过测色仪可将颜色进行量化，在 Lab 色度模式中， L^* 、 a^* 、 b^* 分别表示明暗值、红绿值、黄蓝值，其数值从小到大分别代表颜色由暗变明、由绿变红、由蓝变黄，总色度值 E^*_{ab} 越大，则表明样品颜色越浅。

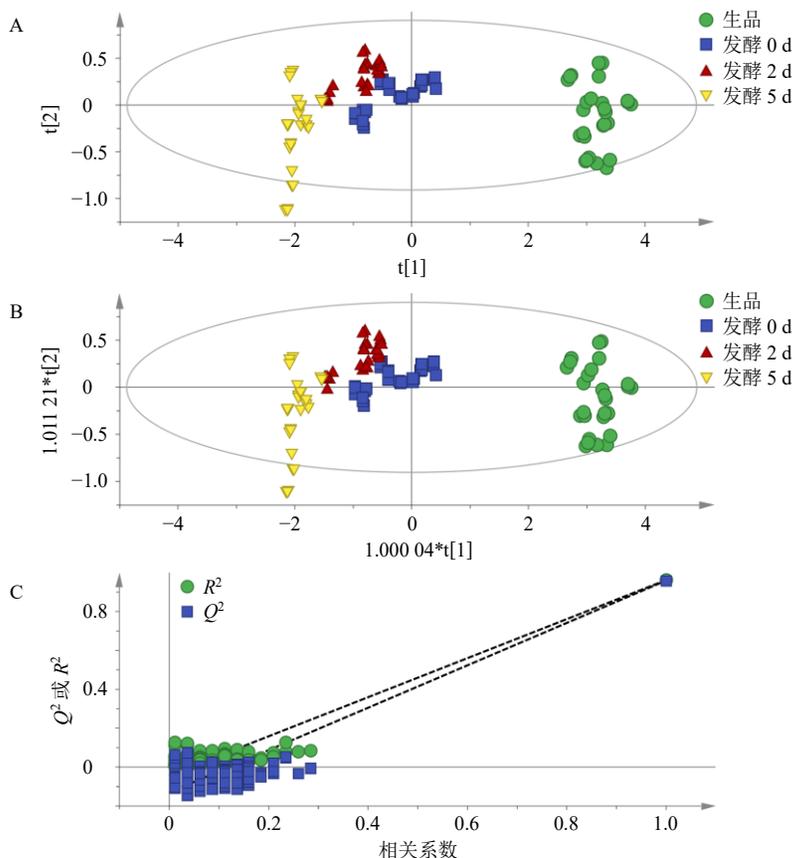
如表 1 所示，制枳壳在炮制过程中， L^* 和 E^*_{ab} 整体呈下降趋势，说明随着发酵程度的加深，制枳壳饮片的亮度降低，颜色加深； a^* 呈上升、 b^* 降低，表明制枳壳炮制后颜色趋于红蓝色，与炮制前后饮片颜色由黄白色加深至棕褐色的变化相符。

2.2.3 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 将生枳壳和不同发酵程度制枳壳的各色度值导入 SIMCA 14.1 软件，进行无监督的 PCA，结果显示，其 R^2_x 为 0.990， Q^2 为 0.962，说明该模型稳定性良好。通过色度值可明显将生枳壳和制枳壳区分开；不同发酵程度的制枳壳之间各聚为一类，基本可区分，但部分样本存在重叠现象 (图 2-A)，可能因为枳壳原药材来自不同的产地和批次，颜色

表 1 不同发酵程度制枳壳饮片的色度值 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 1 Colorimetric values of PAF with different fermentation degrees ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

样品	L^*	a^*	b^*	E^*_{ab}	样品	L^*	a^*	b^*	E^*_{ab}
SP1	82.86±0.09	1.45±0.09	23.46±0.60	86.13±0.15	FJ2D1	69.69±0.23	5.72±0.06	16.47±0.08	71.84±0.24
SP2	82.25±0.04	2.15±0.04	22.95±0.17	85.42±0.07	FJ2D2	69.96±0.15	6.14±0.13	17.18±0.09	72.30±0.13
SP3	82.58±0.08	1.72±0.01	22.37±0.26	85.58±0.05	FJ2D3	67.84±0.28	6.03±0.09	14.91±0.23	69.72±0.33
SP4	85.83±0.11	2.00±0.02	22.23±0.16	88.68±0.13	FJ2D4	70.98±0.05	5.69±0.03	17.01±0.03	73.21±0.05
SP5	86.76±0.01	2.01±0.05	24.10±0.12	90.07±0.02	FJ2D5	71.04±0.07	5.80±0.04	16.93±0.05	73.26±0.06
SP6	85.61±0.02	2.25±0.09	22.82±0.03	88.63±0.02	FJ2D6	69.59±0.07	5.98±0.03	17.06±0.06	71.90±0.08
SP7	82.15±0.21	2.57±0.04	24.33±0.33	85.72±0.29	FJ2D7	70.10±0.04	5.82±0.07	18.12±0.02	72.64±0.03
SP8	83.72±0.16	3.15±0.01	22.35±0.37	86.71±0.06	FJ2D8	68.45±0.10	5.62±0.03	17.56±0.10	70.89±0.12
SP9	85.10±0.11	2.91±0.11	24.02±0.39	88.47±0.01	FJ2D9	65.95±0.08	6.00±0.02	15.95±0.05	68.12±0.08
FJ0D1	70.78±0.11	5.55±0.03	17.12±0.12	73.04±0.10	FJ5D1	64.82±0.06	6.11±0.13	14.14±0.07	66.62±0.08
FJ0D2	71.97±0.09	5.05±0.03	17.32±0.04	74.20±0.09	FJ5D2	63.84±0.14	5.81±0.02	13.43±0.05	65.50±0.14
FJ0D3	72.21±0.02	5.38±0.06	16.47±0.11	74.26±0.04	FJ5D3	64.14±0.05	6.14±0.01	13.58±0.03	65.85±0.05
FJ0D4	73.78±0.06	5.00±0.05	17.96±0.12	76.10±0.08	FJ5D4	65.76±0.05	6.07±0.03	15.71±0.03	67.88±0.04
FJ0D5	74.92±0.10	4.84±0.10	18.20±0.16	77.25±0.06	FJ5D5	65.76±0.15	6.85±0.02	13.93±0.15	67.57±0.16
FJ0D6	73.01±0.05	4.94±0.03	17.57±0.05	75.25±0.06	FJ5D6	65.46±0.09	6.29±0.07	14.04±0.05	67.24±0.07
FJ0D7	68.37±0.12	5.34±0.03	16.88±0.02	70.62±0.12	FJ5D7	61.58±0.05	4.91±0.01	13.15±0.07	63.16±0.05
FJ0D8	67.02±0.07	5.41±0.06	17.07±0.14	69.37±0.03	FJ5D8	64.52±0.08	5.91±0.07	14.85±0.04	66.47±0.07
FJ0D9	67.69±0.04	5.16±0.06	16.92±0.03	69.96±0.05	FJ5D9	62.83±0.05	5.26±0.13	13.43±0.18	64.46±0.07



A-PCA 聚类图; B-OPLS-DA 聚类图; C-置换检验图。

A-PCA cluster diagram; B-OPLS-DA cluster diagram; C-Permutation test diagram.

图 2 不同发酵程度制枳壳饮片色度分析图

Fig. 2 Color analysis of PFA with different fermentation degrees

有较大差异，干扰了分析结果。

2.2.4 正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least square method-discriminant analysis, OPLS-DA) 在 PCA 的基础上进行有监督的 OPLS-DA, 其辨识模型结果 (图 2-B) 显示与 PCA 结果基本一致。模型解释率参数 R^2 和 R^2_Y 分别为 1.000 和 0.613; 模型预测能力参数 Q^2 为 0.604, 一般认为 R^2 和 Q^2 大于 0.5 时, 模型具有良好的稳定性及预测能力。经过 200 次置换验证, 结果如图 2-C 所示, $R^2 = -0.0371$, $Q^2 = -0.126$, 模型未出现过拟合现象。由模型可基本区分不同发酵程度的制枳壳, 但部分样本之间仍有重叠, 提示单凭色度检测尚不能完全满足要求。

2.3 不同发酵程度制枳壳饮片的电子鼻检测与分析

2.3.1 样品测定 取“2.1”项下枳壳样品粉末, 称取 1.0 g, 装于 40 mL 顶空瓶中, 加盖密封, 静置待检。电子鼻设置的参数: 清洗时间 120 s, 检测样品体积流量为 60 mL/min, 信号采集 60 s, 每个样品平行制备 3 份。CNose-18 型电子鼻中包含 18 种金属氧化物传感器, 传感器阵列信息如表 2 所示。

表 2 CNose-18 型电子鼻传感器主要响应物质表

Table 2 Main response substances of CNose-18 electronic nose sensor

传感器	主要响应物质	传感器	主要响应物质
S1	丙烷、烟雾等	S10	氢气、含氢气体类
S2	含碳类物质	S11	烷烃、一氧化碳等
S3	氢气	S12	液化气、甲烷类
S4	硫化物	S13	短链烷烃类
S5	含氮类物质	S14	甲烷, 燃气, 烟雾等
S6	醛酮类	S15	含碳类物质、醇类、醛类等
S7	短链烷烃类、可燃性气体等	S16	硫化氢
S8	液化气	S17	氨气、胺类等
S9	烷烃, 醇类、酮类等	S18	甲苯、丙酮、乙醇等

如图 3 所示, 生枳壳与不同发酵程度制枳壳的整体气味轮廓相似, 其中以 S1、S2、S6、S14、S15、S17 6 个传感器的响应值较强, 表明枳壳中含碳类和醛、酮类物质较多。枳壳炮制后, 多个传感器的响应值降低, 提示部分成分有所减少或转化, 而发酵过度样品的响应值最低, 变化最明显。

2.3.2 PCA 以生枳壳和不同发酵程度制枳壳的传感器响应值为变量, 进行 PCA, 主成分提取了 2 个有效成分, 累积贡献率为 88.1%, 但生品与不同发酵程度的样品间气味信息相互重叠, 不能各聚为一

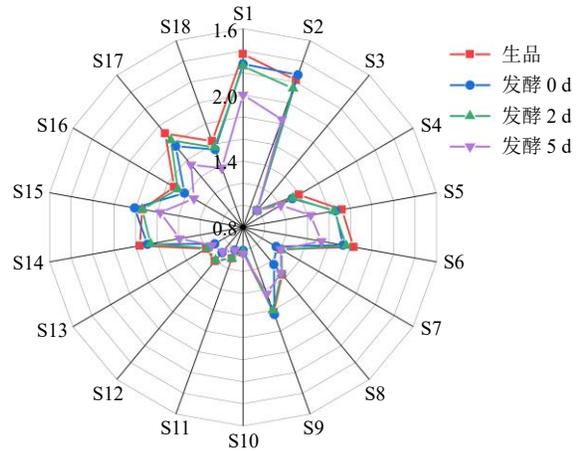


图 3 电子鼻气味响应值雷达图

Fig. 3 Radar map of electronic nose order response value

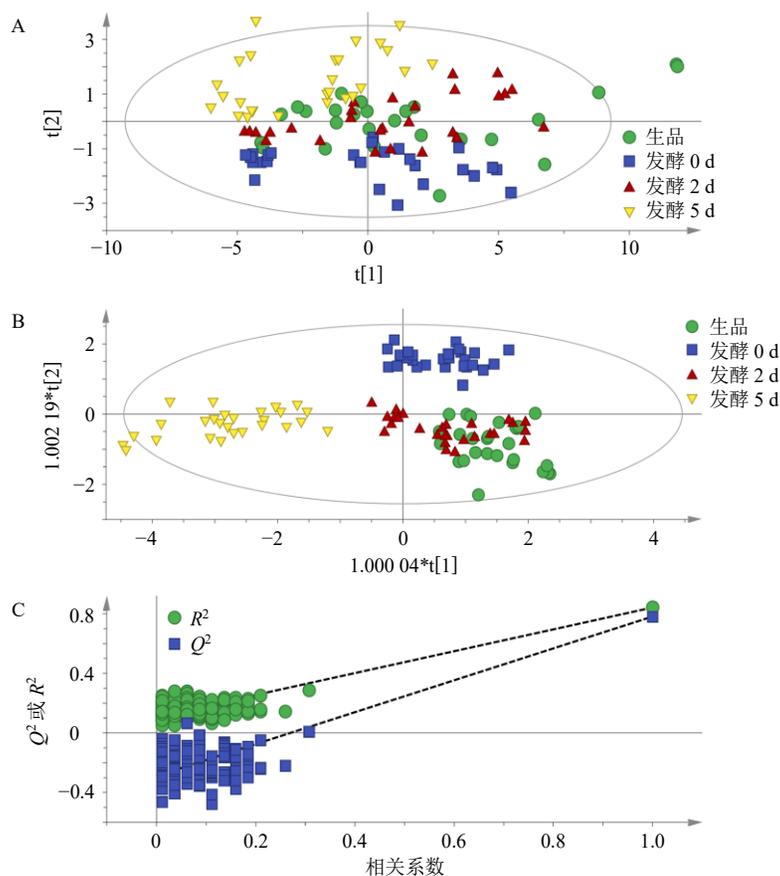
类, 根据 PCA 辨识模型无法判别制枳壳发酵程度, 结果见图 4-A。

2.3.3 OPLS-DA 进一步进行有监督的 OPLS-DA, 依据气味信息可以明显区分不同发酵程度制枳壳, 但生品与发酵 2 d 样品仍有重叠, 结果如图 4-B 所示。

2.4 基于色度值与电子鼻响应值的制枳壳发酵程度的判别模型建立

前述研究发现, 单以颜色或者气味信息无法准确地将各样品完全区分, 将 2 个单源数据进行融合, 建立辨识模型, 可提升判别的准确度。Fisher 判别模型和 BP 神经网络是常用的统计判别方法。Fisher 判别分析是对已知类别的样品信息, 经过算法得到分类的函数关系式, 进而以函数关系式对样品进行分类。BP 神经网络是对样本数据进行训练学习之后构建分类模型, 再利用该模型对未知样品进行预测分析。

2.4.1 Fisher 判别模型的建立 使用 SPSS 26.0 软件, 以 4 个颜色特征值 (a^* 、 b^* 、 L^* 、 E^*_{ab}) 和 18 个电子鼻传感器 (S1~S18) 最大响应值 ($S_1 \sim S_{18}$) 作为自变量, 样品类别标签 (生枳壳及发酵 0、2、5 d 制枳壳) 作为因变量进行 Fisher 线性判别分析, 判别函数 1、2 (F_1 、 F_2) 的累积贡献率为 96.7%, 函数模型如下: $F_1 = -1\ 430.232 + 0.599 L^* - 1.785 a^* + 0.333 b^* + 16.123 S_1 - 2.850 S_2 + 1\ 425.700 S_3 - 18.404 S_4 - 9.384 S_5 + 7.507 S_6 - 13.909 S_7 - 21.183 S_8 + 0.308 S_9 - 0.737 S_{10} - 7.422 S_{15} + 25.958 S_{16} - 11.302 S_{17}$; $F_2 = 2\ 185.300 + 0.282 L^* + 1.027 a^* - 0.137 b^* - 9.886 S_1 - 1.483 S_2 - 2\ 229.376 S_3 - 25.589 S_4 + 18.451 S_5 + 40.252 S_6 + 47.379 S_7 - 36.552 S_8 +$



A-PCA 聚类图; B-OPLS-DA 聚类图; C-置换检验图。
A-PCA cluster diagram; B-OPLS-DA cluster diagram; C-Permutation test diagram.

图 4 不同发酵程度制枳壳饮片的气味分析图

Fig. 4 Odeur analysis of PFA with different fermentation degrees

11.984 S_9 —3.593 S_{10} —9.984 S_{15} —34.177 S_{16} —5.374 S_{17} 。

将所测样品的颜色、气味数据代入函数模型，得到特征空间坐标 (x, y) ， x, y 分别为 F_1, F_2 计算得到的数值，坐标与 Fisher 判别分析的二维散点图（图 5）中的组质心距离最近的即为相应的发酵程度。结果（表 3）发现，模型初始拟合结果准确率达 100.0%，采用留一验证法对所建立的 Fisher 判别模型进行交互验证，准确率仅为 88.9%，部分样品间（未发酵与发酵 2 d）存在误判现象，提示该判别模型存在一定的不足。

2.4.2 BP 神经网络判别模型的建立 采用 SPSS 26.0 软件中的 BP 算法-多层次感知器构建 BP 神经网络预测模型，模型的输入层为色度值和电子鼻传感器响应值，输出层为前述 4 类样品，共进行 36 组试验。在 BP 神经网络中，数据集通常被划分为训练集、测试集和验证集 3 部分，以支持模型的训练、测试和评估。通常数据集可以分为 60%~80% 的训

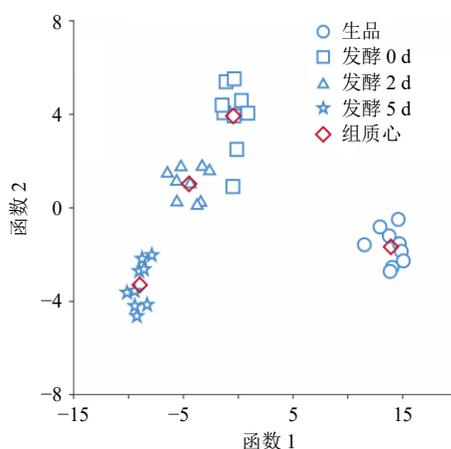


图 5 不同发酵程度制枳壳的 Fisher 判别二维散点图
Fig. 5 Fisher discriminant two-dimensional scatter of PFA with different fermentation degrees

练集、10%~20%的测试集和 10%~20%的验证集，具体比例可以根据数据量和任务的特性进行调整，当数据集较小时，可以适当增加训练集的比例^[12-13]。故在本研究中，随机选取 25 组（69.44%）为模型训

表3 不同发酵程度制枳壳的 Fisher 判别分类结果

Table 3 Fisher classification results of PAF with different fermentation degrees

项目	分组	预测组成员样本数				准确率/ %
		生品	发酵0 d	发酵2 d	发酵5 d	
初始	生品	9	0	0	0	100.0
	发酵0 d	0	9	0	0	100.0
	发酵2 d	0	0	9	0	100.0
	发酵5 d	0	0	0	9	100.0
交叉验证	生品	9	0	0	0	100.0
	发酵0 d	0	7	2	0	77.8
	发酵2 d	0	2	7	0	77.8
	发酵5 d	0	0	0	9	100.0

练数据, 5组(13.89%)为模型测试数据, 其余6组(16.67%)未经训练的为模型预测验证数据。经过训练得到最佳的分析条件为输入层神经元为22个、隐藏层层数为1、隐藏层神经元为9个, 输出层神经元为4个, 隐含层的激活函数选用双曲正切, 输出层的激活函数选用 Softmax, 误差函数选用交叉熵, 优化算法选用梯度下降算法。以受试者工作特征曲线(receiver operating characteristic curve, ROC)的曲线下面积检测模型的敏感度和特异性, 结果均为1, 提示该模型具有较好的适用性, 结果见图6。BP神经网络判别模型的训练和测试结果的正确率均达到100.0%(表4); 将构建好的BP模型对6组未经训练样品的“色度-气味”数据进行验证预测, 辨识准确率同样达到100%, 表明模型预测效果良好, 结果见表4。在相同样本数的基础上, BP模型相比 Fisher 判别模型辨识准确率更高, 可以有效、快速、精准地辨别制枳壳的发酵程度。

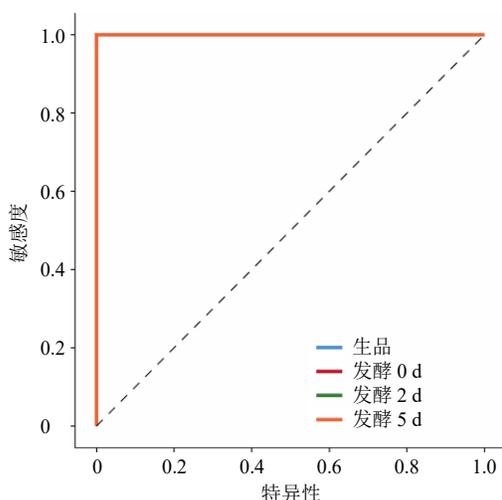


图6 BP神经网络模型 ROC 曲线

Fig. 6 ROC curve of BP neural network model

表4 BP神经网络模型训练和测试结果

Table 4 Training and testing results of BP neural network model

样本	预测值					
	生品	发酵0 d	发酵2 d	发酵5 d	准确率/%	
训练	生品	7	0	0	0	100.0
	发酵0 d	0	6	0	0	100.0
	发酵2 d	0	0	6	0	100.0
	发酵5 d	0	0	0	6	100.0
	总体占比/%	28.0	24.0	24.0	24.0	100.0
测试	生品	1	0	0	0	100.0
	发酵0 d	0	1	0	0	100.0
	发酵2 d	0	0	1	0	100.0
	发酵5 d	0	0	0	2	100.0
	总体占比/%	20.0	20.0	20.0	40.0	100.0
验证	生品	1	0	0	0	100.0
	发酵0 d	0	2	0	0	100.0
	发酵2 d	0	0	2	0	100.0
	发酵5 d	0	0	0	1	100.0
	总体占比/%	16.7	33.3	33.3	16.7	100.0

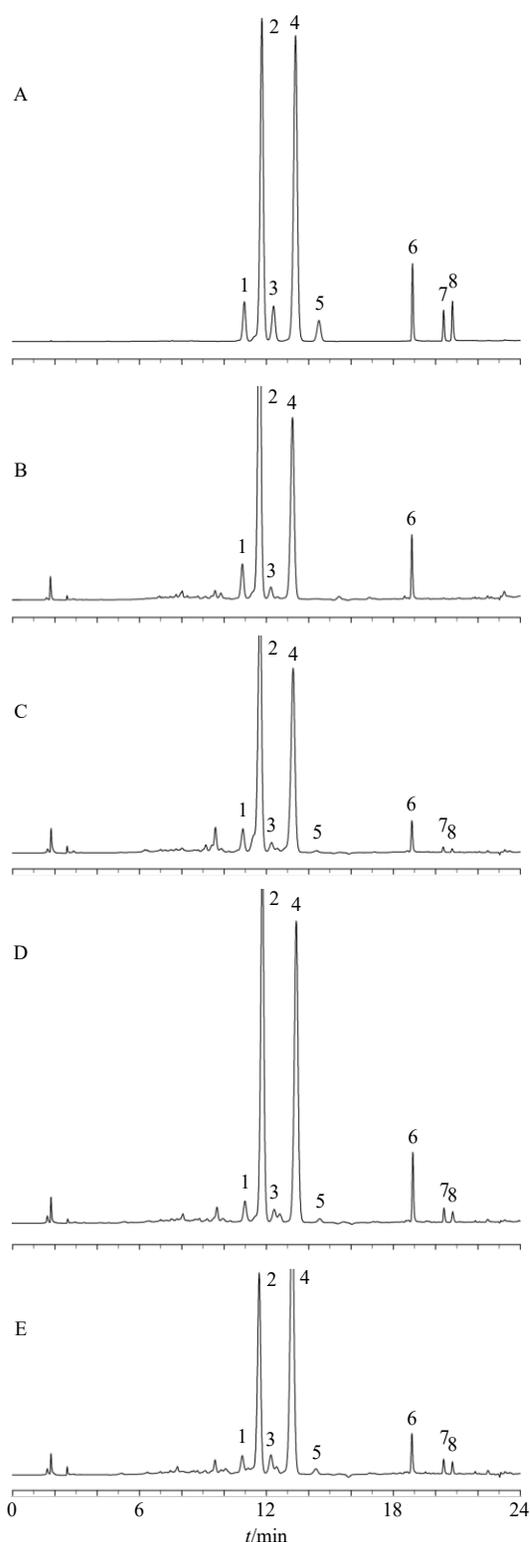
2.5 不同发酵程度制枳壳中 8 种黄酮类成分的定量测定

2.5.1 对照品溶液的制备 精密称取柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素和橙皮素对照品适量, 用甲醇配制成质量浓度分别为 200.80、205.80、20.36、20.20、21.48、10.02、5.24、5.44 μg/mL 混合对照品储备液。

2.5.2 供试品溶液的制备 取样品粗粉约 0.2 g, 精密称定, 置于圆底烧瓶中, 加入甲醇 50 mL, 称定质量, 加热回流 1.5 h, 冷却后再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 精密量取续滤液 1 mL, 置于 2 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得供试品溶液。

2.5.3 色谱条件 Phenomenex Luna[®] C₁₈ (2) 色谱柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为 0.1%磷酸水溶液-乙腈, 梯度洗脱: 0~2.0 min, 5.0%乙腈; 2.0~5.0 min, 5.0%~23.0%乙腈; 5.0~11.0 min, 23.0%~24.3%乙腈; 11.0~14.5 min, 24.3%~27.7%乙腈; 14.5~18.5 min, 27.7%~50.0%乙腈; 18.5~22.5 min, 50.0%~95.0%乙腈; 22.5~24.0 min, 95.0%乙腈; 体积流量 1 mL/min; 柱温 35 °C; 检测波长 283 nm; PDA 检测器; 进样量 10 μL。典型色谱图见图 7。

2.5.4 线性关系考察 精密量取适量对照品储备液,



1-芸香柚皮苷; 2-柚皮苷; 3-橙皮苷; 4-新橙皮苷; 5-橙皮素-7-*O*-葡萄糖苷; 6-枸橼苷; 7-柚皮素; 8-橙皮素。

1-narirutin; 2-naringin; 3-hesperidin; 4-neohesperidin; 5-hesperetin-7-*O*-glucoside; 6-poncirin; 7-naringenin; 8-hesperetin.

图7 混合对照品 (A)、生枳壳 (B)、发酵 0 d (C)、2 d (D) 及 5 d (E) 制枳壳样品的 HPLC 图

Fig. 7 HPLC of mixed reference substances (A), AF (B), 0 d (C), 2 d (D), 5 d fermentation (E) of PAF

加甲醇溶液梯度稀释 1、2、4、8、20、40 倍, 按“2.5.3”项下色谱条件进样测定, 以质量浓度为横坐标 (X), 峰面积为纵坐标 (Y) 进行线性回归, 得到回归方程分别为柚皮苷 $Y=104\,438X-131.84$, $r=0.999\,7$, 线性范围 $5.02\sim 200.80\ \mu\text{g/mL}$; 新橙皮苷 $Y=112\,846X-166.83$, $r=0.999\,7$, 线性范围 $5.15\sim 205.80\ \mu\text{g/mL}$; 芸香柚皮苷 $Y=101\,524X-26.769$, $r=0.999\,7$, 线性范围 $0.51\sim 20.36\ \mu\text{g/mL}$; 橙皮苷 $Y=112\,228X-26.592$, $r=0.999\,3$, 线性范围 $0.50\sim 20.20\ \mu\text{g/mL}$; 枸橼苷 $Y=146\,546X-25.874$, $r=0.999\,6$, 线性范围 $0.54\sim 21.48\ \mu\text{g/mL}$; 橙皮素-7-*O*-葡萄糖苷 $Y=298\,877X-27.077$, $r=0.999\,6$, 线性范围 $0.25\sim 10.02\ \mu\text{g/mL}$; 柚皮素 $Y=276\,532X-10.935$, $r=0.999\,7$, 线性范围 $0.13\sim 5.24\ \mu\text{g/mL}$; 橙皮素 $Y=196\,405X-3.5599$, $r=0.999\,7$, 线性范围 $0.14\sim 5.44\ \mu\text{g/mL}$ 。

2.5.5 精密度考察 精密吸取“2.5.1”项下混合对照品溶液 $10\ \mu\text{L}$, 在“2.5.3”项下色谱条件连续进样测定 6 次, 计算混合对照品中柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-*O*-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素峰面积的 RSD 为 0.55%、0.59%、0.57%、1.16%、0.68%、0.53%、0.54%、0.43%, 结果表明该仪器精密度良好。

2.5.6 稳定性考察 精密称取 FJ2D1 制枳壳粉末, 按“2.5.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.5.3”项下色谱条件分别于制备后 0、2、4、8、12、24 h 进样测定, 计算样品中柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-*O*-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素峰面积的 RSD 为 0.44%、0.39%、0.64%、1.74%、2.23%、0.28%、0.68%、0.92%, 结果表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.5.7 重复性考察 精密称取 FJ2D1 制枳壳粉末 6 份, 按“2.5.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.5.3”项下色谱条件进样测定, 计算样品中柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-*O*-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素质量分数的 RSD 为 1.33%、1.77%、1.64%、2.42%、2.09%、0.94%、2.20%、2.74%, 表明该方法重复性良好。

2.5.8 加样回收率考察 取 FJ2D1 制枳壳粉末 6 份, 每份约 0.1 g, 精密称定, 分别精密加入与样品中各成分等量的各对照品溶液, 按“2.5.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.5.3”项下色谱条件进样测定, 计算样品中柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、

橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素的平均加样回收率分别为 100.34%、102.26%、95.15%、102.67%、98.15%、100.53%、100.11%、99.25%，RSD 为 1.32%、2.80%、2.50%、1.15%、2.13%、1.57%、1.94%、2.25%，表明建立的定量测定方法准确性良好。

2.5.9 样品含量测定 取生枳壳与不同发酵程度制枳壳粉末，按“2.5.2”项下方法制备供试品溶液，按“2.5.3”项下色谱条件进样测定，采用标准曲线法计算各成分含量，各成分变化趋势见表 5。研究发现，与生枳壳相比，发酵适度的制枳壳饮片中的

5 种黄酮苷类成分（柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷和枸橼苷）含量微有下降，黄酮单糖苷类成分（橙皮素-7-O-葡萄糖苷）和黄酮苷元类成分（柚皮素和橙皮素）的含量明显升高。而未发酵的清蒸枳壳与发酵适度的制枳壳相比，所含 8 种黄酮类的成分含量均有不同程度的降低，这提示生产企业擅自删减发酵流程是不甚合理的。此外，发酵过度的制枳壳中的黄酮苷类成分含量明显降低，且黄酮苷元类成分含量的增长也逐渐变缓。可见，发酵程度影响制枳壳的内在质量，但该含量测定方法较繁琐，无法实现快速检测。

表 5 不同发酵程度制枳壳中 8 种黄酮类成分的变化情况

Table 5 Changes of eight flavonoids of PAF with different fermentation degrees

样品	质量分数/(mg·g ⁻¹)								样品	质量分数/(mg·g ⁻¹)							
	柚皮苷	新橙皮苷	芸香柚皮苷	橙皮苷	枸橼苷	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	柚皮素	橙皮素		柚皮苷	新橙皮苷	芸香柚皮苷	橙皮苷	枸橼苷	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	柚皮素	橙皮素
SP1	5.880	3.156	0.546	0.204	0.324	-	-	-	FJ2D1	4.014	3.143	0.255	0.125	0.199	0.024	0.041	0.020
SP2	5.519	3.128	0.614	0.211	0.321	-	-	-	FJ2D2	4.014	2.752	0.314	0.152	0.237	0.024	0.034	0.021
SP3	6.691	3.637	0.565	0.222	0.392	-	-	-	FJ2D3	4.532	2.651	0.340	0.138	0.225	0.031	0.049	0.021
SP4	4.664	5.143	0.228	0.228	0.191	-	-	-	FJ2D4	3.237	4.266	0.199	0.196	0.139	0.054	0.037	0.033
SP5	3.909	3.505	0.202	0.159	0.141	-	-	-	FJ2D5	2.881	3.736	0.182	0.184	0.126	0.051	0.019	0.024
SP6	3.600	3.527	0.185	0.155	0.130	-	-	-	FJ2D6	3.609	3.669	0.175	0.144	0.119	0.049	0.030	0.026
SP7	4.736	2.660	0.629	0.197	0.245	-	0.011	-	FJ2D7	5.432	2.558	0.580	0.156	0.245	0.035	0.070	0.022
SP8	4.915	2.717	0.629	0.215	0.272	-	0.012	-	FJ2D8	5.104	2.791	0.519	0.187	0.237	0.035	0.071	0.036
SP9	5.137	2.499	0.683	0.201	0.263	-	0.012	-	FJ2D9	4.115	2.332	0.432	0.141	0.183	0.027	0.063	0.019
FJ0D1	3.900	2.601	0.308	0.121	0.137	0.021	0.016	0.012	FJ5D1	2.354	2.160	0.178	0.093	0.127	0.017	0.052	0.024
FJ0D2	3.453	2.711	0.254	0.149	0.177	-	0.012	0.017	FJ5D2	1.699	1.518	0.113	0.082	0.113	0.079	0.056	0.031
FJ0D3	3.954	3.066	0.324	0.160	0.207	0.017	0.017	0.013	FJ5D3	2.099	2.525	0.134	0.098	0.150	0.096	0.059	0.031
FJ0D4	2.816	3.620	0.128	0.113	0.109	0.030	0.013	0.018	FJ5D4	2.205	2.224	0.127	0.108	0.070	0.045	0.071	0.047
FJ0D5	2.421	3.137	0.116	0.108	0.097	0.022	0.009	0.021	FJ5D5	2.575	3.104	0.119	0.116	0.093	0.104	0.043	0.038
FJ0D6	2.841	3.322	0.147	0.131	0.102	0.020	0.011	0.014	FJ5D6	1.843	2.026	0.099	0.058	0.061	0.107	0.043	0.029
FJ0D7	4.704	2.220	0.555	0.144	0.208	0.029	0.031	0.014	FJ5D7	2.489	1.785	0.264	0.094	0.147	0.127	0.100	0.036
FJ0D8	5.057	2.487	0.585	0.195	0.231	0.028	0.030	0.026	FJ5D8	3.219	1.818	0.339	0.111	0.159	0.057	0.114	0.036
FJ0D9	4.858	2.475	0.497	0.137	0.198	0.024	0.029	0.011	FJ5D9	3.149	1.904	0.300	0.086	0.131	0.106	0.094	0.030

“-”表示化学成分含量极低，未检测出。

“-” means that the content of chemical components is extremely low and not detected.

2.6 制枳壳外观性状与内在成分的相关性分析

运用 SPSS 26.0 软件，将生枳壳、不同发酵程度制枳壳的色度值、电子鼻响应值与 8 种黄酮类成分的含量进行相关性分析，因多数样本不满足正态分布，故采用 Spearman 相关性分析。如表 6 所示，5 种黄酮苷类成分的含量与 L^* 、 b^* 、 E^*_{ab} 呈正相关 ($P < 0.05$ 、 0.01)，与 a^* 呈负相关 ($P < 0.05$ 、 0.01)；橙皮素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素则与其恰好相反，即发酵程度越深，饮片颜色越暗、越红、越

蓝，则黄酮苷类成分含量越低，黄酮单糖苷与黄酮苷元类成分含量越高。另外，研究发现虽然黄酮类成分不是引起气味变化的直接原因，但它们的含量变化多数与气味变化具有显著相关性。在电子鼻的 18 个传感器中，除 S3、S10 外，其余传感器响应值均与柚皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷的含量呈显著正相关 ($P < 0.05$ 、 0.01)。综上，相关性分析结果表明，制枳壳炮制过程中颜色、气味与多数黄酮类成分含量呈不同程度的相关性，因此，通过电

表 6 不同发酵程度制枳壳外观性状与内在成分的相关系数

Table 6 Correlation coefficients between appearance and intrinsic components of PAF with different fermentation degrees

性状 参数	相关系数							性状 参数	相关系数								
	柚皮苷	新橙皮苷	芸香柚皮苷	橙皮苷	枸橼苷	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	柚皮素		橙皮素	柚皮苷	新橙皮苷	芸香柚皮苷	橙皮苷	枸橼苷	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	柚皮素	橙皮素
L^*	0.511**	0.732**	0.292	0.755**	0.364*	-0.825**	-0.862**	-0.822**	S_8	0.456**	-0.408*	0.571**	0.125	0.607**	-0.002	0.312	-0.034
a^*	-0.485**	-0.389*	-0.403*	-0.574**	-0.406*	0.697**	0.753**	0.749**	S_9	0.666**	-0.052	0.681**	0.408*	0.671**	-0.331*	-0.122	-0.394*
b^*	0.630**	0.591**	0.443**	0.762**	0.476**	-0.807**	-0.773**	-0.771**	S_{10}	0.013	-0.405*	0.184	-0.095	0.264	0.102	0.293	0.157
E^*_{ab}	0.506**	0.725**	0.292	0.753**	0.357*	-0.825**	-0.863**	-0.822**	S_{11}	0.681**	-0.001	0.655**	0.480**	0.725**	-0.215	0.065	-0.246
S_1	0.663**	-0.243	0.736**	0.329*	0.720**	-0.261	0.019	-0.316	S_{12}	0.689**	-0.062	0.671**	0.449**	0.729**	-0.209	0.066	-0.247
S_2	0.727**	-0.061	0.742**	0.460**	0.739**	-0.361*	-0.133	-0.420*	S_{13}	0.574**	-0.232	0.640**	0.315	0.678**	-0.104	0.184	-0.145
S_3	0.197	0.392*	0.041	0.272	0.130	-0.492**	-0.642**	-0.530**	S_{14}	0.798**	0.139	0.734**	0.631**	0.733**	-0.388*	-0.212	-0.453**
S_4	0.714**	-0.024	0.700**	0.487**	0.720**	-0.298	-0.089	-0.363*	S_{15}	0.689**	-0.020	0.700**	0.440**	0.656**	-0.340*	-0.145	-0.407*
S_5	0.732**	-0.011	0.710**	0.487**	0.729**	-0.285	-0.082	-0.365*	S_{16}	0.752**	0.022	0.718**	0.527**	0.726**	-0.287	-0.061	-0.362*
S_6	0.710**	-0.022	0.690**	0.475**	0.712**	-0.263	-0.063	-0.337*	S_{17}	0.777**	0.101	0.716**	0.581**	0.729**	-0.325	-0.126	-0.402*
S_7	0.392*	-0.420*	0.514**	0.058	0.570**	-0.010	0.361*	0.004	S_{18}	0.765**	0.059	0.720**	0.557**	0.731**	-0.347*	-0.141	-0.426**

* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ 。

子感官技术量化制枳壳样品粉末的色泽、气味，从而监测其内在成分含量具有一定的科学性。

2.7 制枳壳外观性状与内在成分的逐步回归分析

为了明确制枳壳外观性状与内在成分的线性关系，进一步以色度值以及电子鼻响应值为自变量，成分含量为因变量，利用 SPSS 26.0 软件对各变量进行共线性检验，将膨胀因子（variance inflation factor, VIF）>10 的变量进行剔除，并进行逐步回归分析。回归 R^2 为判定系数，代表拟合优度， $R^2 > 0.4$ ，即说明回归拟合效果显著。由表 7 可知，8 种黄酮类成分的 R^2 均 >0.6，其中，柚皮苷、新橙皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷、枸橼苷、橙皮素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素、橙皮素分别在 73.0%、61.2%、67.5%、69.8%、69.1%、72.9%、81.6%、83.0%

表 7 不同发酵程度制枳壳外观性状与内在成分的回归分析结果

Table 7 Regression analysis results between appearance and intrinsic components of PAF with different fermentation degrees

成分	R	R ²	调整R ²	标准估计的误差
柚皮苷	0.854	0.730	0.714	0.663 55
新橙皮苷	0.783	0.612	0.576	0.484 09
芸香柚皮苷	0.822	0.675	0.655	0.110 23
橙皮苷	0.836	0.698	0.680	0.025 26
枸橼苷	0.832	0.691	0.673	0.043 34
橙皮素-7-O-葡萄糖苷	0.854	0.729	0.704	0.019 42
柚皮素	0.903	0.816	0.799	0.008 80
橙皮素	0.911	0.830	0.820	0.005 70

的程度上能够通过外观性状来反映。逐步回归方差分析、回归方程拟合参数（表 8、9）显示，8 种黄酮类成分均具有统计学意义（ $P < 0.05$ ），表明利用色度值、电子鼻响应值结合回归方程（表 10），可以预测制枳壳中 8 种黄酮类成分的含量，一定程度上可以实现其质量的快速检测。

3 讨论

《本草蒙筌》中指出：“凡药制造，贵在适中。不及则功效难求，太过则气味反失”^[14]，精准阐述了炮制程度把控的重要性。在传统炮制实践中，药工往往通过眼观、鼻嗅、手摸等经验来判断中药的炮制程度，存在一定的主观性与模糊性^[15]，难以确保炮制质量的高度一致性与稳定性。目前，智能感官技术利用色度分析、图像识别以及气敏传感器等采集颜色、气味信息，可实现对中药“色、气”的客观、快速表征^[16-17]，但如何处理大量的响应数据，构建合适的判别模型，建立智能化评价方法，是亟需解决的重要问题。BP 神经网络模型是应用最广泛的神经网络模型之一，在自学习能力、泛化能力以及容错能力等方面有较大的优点^[18]，在中药炮制品的质量评价上有较好的应用前景。

针对制枳壳生产中，发酵工艺混乱的现象，本研究采用测色仪、电子鼻技术对不同发酵程度的制枳壳饮片的色度、气味信息进行测定，并成功构建了制枳壳发酵程度的快速辨识模型。实验收集了来自 3 个主产地的枳壳药材，以此对模型进行验证。结果表明，所建立的辨识模型具有一定的普适性。

表 8 不同发酵程度制枳壳外观性状与内在成分的回归方差分析

Table 8 Analysis of variance between appearance and intrinsic components of PAF with different fermentation degrees

成分	模型	平均和	均方	F	P	成分	模型	平均和	均方	F	P
柚皮苷	回归	39.298	19.649	44.626	0.000	枸橼苷	回归	0.139	0.069	36.984	0.000
	残差	14.530	0.440				残差	0.062	0.002		
	总计	53.828					总计	0.201			
新橙皮苷	回归	11.847	3.949	16.852	0.000	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	回归	0.032	0.011	28.719	0.000
	残差	7.499	0.234				残差	0.012	0.000		
	总计	19.346					总计	0.045			
芸香柚皮苷	回归	0.833	0.417	34.297	0.000	柚皮素	回归	0.011	0.004	47.401	0.000
	残差	0.401	0.012				残差	0.002	0.000		
	总计	1.234					总计	0.013			
橙皮苷	回归	0.049	0.024	38.218	0.000	橙皮素	回归	0.005	0.003	80.830	0.000
	残差	0.021	0.001				残差	0.001	0.000		
	总计	0.070					总计	0.006			

表 9 不同发酵程度制枳壳外观性状与内在成分的回归方程拟合参数

Table 9 Fitting parameters of regression equation between appearance and intrinsic components of PAF with different fermentation degrees

成分	模型	非标准化系数	标准化系数	t	P	成分	模型	非标准化系数	标准化系数	t	P
柚皮苷	常量	-3.457	-	-4.437	0.000	枸橼苷	常量	-0.215	-	-4.545	0.000
	b*	0.148	0.413	4.146	0.000		b*	0.010	0.443	4.471	0.000
	S ₁₄	2.857	0.594	5.952	0.000		S ₁	0.100	0.614	6.192	0.000
新橙皮苷	常量	6.516	-	3.535	0.001	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	常量	0.653	-	6.076	0.000
	L*	0.033	0.344	2.673	0.012		a*	-0.016	-0.718	-3.101	0.004
	S ₇	-11.498	-0.976	-4.463	0.000		L*	-0.006	-1.331	-5.933	0.000
芸香柚皮苷	S ₁₁	7.166	0.747	3.354	0.002	柚皮素	S ₂	-0.043	-0.405	-4.067	0.000
	常量	-0.622	-	-5.177	0.000		常量	0.027	-	0.790	0.435
	b*	0.020	0.378	3.718	0.001		L*	-0.002	-0.708	-8.939	0.000
橙皮苷	S ₁	0.263	0.652	6.409	0.000	橙皮素	S ₇	0.165	0.529	5.169	0.000
	常量	-0.092	-	-3.109	0.004		S ₉	-0.042	-0.370	-3.598	0.001
	b*	0.008	0.644	6.105	0.000		常量	0.143	-	14.279	0.000
S ₁₄	0.057	0.327	3.103	0.004	E* _{ab}	-0.001	-0.828	-11.353	0.000		
						S ₂	-0.010	-0.259	-3.555	0.001	

表 10 不同发酵程度制枳壳外观性状与内在成分的逐步回归方程

Table 10 Step regression equation between appearance and intrinsic components of PAF with different fermentation degrees

成分	逐步回归方程	成分	逐步回归方程
柚皮苷	$Y = -3.457 + 0.148 b^* + 2.857 S_{14}$	枸橼苷	$Y = -0.215 + 0.010 b^* + 0.100 S_1$
新橙皮苷	$Y = 6.516 + 0.033 L^* - 11.498 S_7 + 7.166 S_{11}$	橙皮素-7-O-葡萄糖苷	$Y = 0.653 - 0.016 a^* - 0.006 L^* - 0.043 S_2$
芸香柚皮苷	$Y = -0.622 + 0.020 b^* + 0.263 S_1$	柚皮素	$Y = 0.027 - 0.002 L^* + 0.165 S_7 - 0.042 S_9$
橙皮苷	$Y = -0.092 + 0.008 b^* + 0.057 S_{14}$	橙皮素	$Y = 0.143 - 0.001 E^*_{ab} - 0.010 S_2$

经深入研究发现，基于单源的色度值或气味响应值，运用拟合多元统计分析的方法，无法准确区分制枳壳的发酵程度。而采用 BP 神经网络算法建立的“色度-气味”辨识模型比 Fisher 判别模型在辨识准确率方面表现更为优异。

在实际生产场景中，借助智能感官技术采集生产中制枳壳的色度、气味信息，并代入所建立的 BP 神经网络模型，即可快速、准确地判断制枳壳的发酵程度，有效识别生产及流通环节中混淆的未发酵以及发酵过度的制枳壳产品。本研究成果不仅为制

枳壳的快速品质鉴别提供了思路与方法借鉴,更为构建智能化的制枳壳质量评价模式奠定基础。

此外,本研究基于前期研究结果选取8种黄酮类成分进行定量分析,探究了不同发酵程度对制枳壳饮片内在质量的影响。在针对制枳壳色度值、气味响应值与成分含量的相关性研究中,发现凭借颜色和气味快速判别制枳壳饮片内在质量具备一定合理性。进一步构建的逐步回归模型,能够快速预测内在成分含量,为制枳壳饮片生产中的在线质量控制提供了有力的数据支撑。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 246.
- [2] 钟民勇. 枳壳“陈久者良”的科学内涵研究 [D]. 南昌: 江西中医药大学, 2022.
- [3] 龙江玲, 黄莹莹, 杨婷, 等. 从“脾之液为涎”探讨岭南特色炮制枳壳的减燥作用及机制研究 [J]. 中国中医基础医学杂志, 2022, 28(12): 1964-1968.
- [4] 广东省卫生厅. 广东省中药炮制规范 [M]. 广州: 广东省出版集团, 广东科技出版社, 1984: 141.
- [5] 杨婷, 黄莹莹, 方杨冰, 等. 基于 AHP-熵权法结合正交试验设计优选岭南特色饮片制枳壳的发酵工艺及发酵前后成分对比研究 [J]. 中草药, 2022, 53(20): 6443-6450.
- [6] Yang T, Huang Y Y, Li Q R, *et al.* Determination of ten flavonoids in the raw and fermented *Fructus Aurantii* by quantitative analysis of multicomponents via a single marker (QAMS) based on UPLC [J]. *J Anal Methods Chem*, 2023, 2023: 6067647.
- [7] 张贤睿, 许玮仪, 荆文光, 等. 仿生技术在中药质量控制领域的应用研究进展 [J]. 中国现代中药, 2024, 26(3): 578-584.
- [8] 史亚博, 傅饶, 李铭轩, 等. 基于电子感官技术的醋香附饮片不同炮制程度判别及炮制终点量化研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(18): 5003-5013.
- [9] 蓝振威, 季德, 王淑美, 等. 电子鼻融合 BP 神经网络鉴别生、醋广西莪术及姜黄素类成分的含量预测 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(16): 3863-3870.
- [10] Ciric A, Krajnc B, Heath D, *et al.* Response surface methodology and artificial neural network approach for the optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from garlic [J]. *Food Chem Toxicol*, 2020, 135: 110976.
- [11] Taheri-Garavand A, Mumivand H, Fanourakis D, *et al.* An artificial neural network approach for non-invasive estimation of essential oil content and composition through considering drying processing factors: A case study in *Mentha aquatica* [J]. *Ind Crops Prod*, 2021, 171: 113985.
- [12] 郑郁清, 郭静英, 康爱圆, 等. 基于色度-化学成分关联的蜜糖炒白芍质量控制研究 [J]. 中草药, 2023, 54(2): 534-543.
- [13] 郭静英, 易海燕, 郑郁清, 等. 基于“辨色论质”的百合制桔梗质量控制研究 [J]. 中草药, 2023, 54(1): 72-80.
- [14] 清·陈嘉谟撰. 王淑民等点校. 本草蒙筌 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 459.
- [15] 韦春冕, 赵艳丽, 李丹丹, 等. 三七“辨状论质”及其品质成因研究进展 [J]. 中草药, 2024, 55(17): 6026-6039.
- [16] 丁羽, 戴慧莲, 姜德利, 等. 基于智能感官和近红外光谱技术结合化学计量学的酒当归炮制程度快速辨识研究 [J]. 中草药, 2025, 56(1): 68-78.
- [17] 吴鑫雨, 邱丽媛, 王又迪, 等. 基于智能感官与多源信息融合技术的香附炮制程度快速辨识方法研究 [J]. 中草药, 2023, 54(21): 7007-7016.
- [18] 刘立轴, 卢毅勤, 林梦婧, 等. BP 神经网络在安全评估领域的研究进展文献研究综述 [J]. 安全与健康, 2024(1): 65-68.

[责任编辑 郑礼胜]