

# 基于粉末颜色数字化的黄芩生长方式判别分析及主要药效成分含量的准确预测

朱新甜, 欧阳少琴, 王语诗, 杨瑞琦, 崔阳, 朱克曜, 赵元钰, 梁如, 邹慧琴\*, 闫永红\*

北京中医药大学中药学院, 北京 102488

**摘要:** **目的** 基于药材粉末颜色数字化分析建立一种不同生长方式黄芩 *Scutellaria baicalensis* 的快速鉴别方法, 同时建立一种黄芩主要药效成分含量的准确预测模型。 **方法** 采用分光测色仪测定黄芩样品粉末颜色亮度值 ( $L^*$ )、红绿色值 ( $a^*$ )、黄蓝色值 ( $b^*$ ), 并计算总色值 ( $E^*$ ); 采用 HPLC 测定黄芩样品中 4 个主要药效成分 (黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素) 的含量, 基于色度值并结合多元统计分析及机器学习算法, 建立可区分不同生长方式黄芩的定性判别模型、主要药效成分的定量预测模型。 **结果** 不同生长方式黄芩的黄芩素和汉黄芩素含量具有显著差异 ( $P < 0.05$ ); 黄芩药材粉末色度值与有效成分含量具有相关性 (除  $a^*$  与黄芩苷、汉黄芩苷含量无显著相关性外, 其他因素之间  $P < 0.05$ ); 基于色度值并结合机器学习算法构建的黄芩生长方式判别模型中, 随机森林分类器结合十倍交叉验证法的分类准确率最高, 为 100%; 并在基于色度值构建的主要药效成分含量预测模型中, 4 种成分的预测值与实测值的相关系数均大于 0.97。 **结论** 通过药材粉末的色度值建立的定性判别及定量预测分析方法具有快速、准确、可及的优点, 为揭示黄芩“辨色论质”的科学内涵提供理论依据。

**关键词:** 黄芩; 颜色; HPLC; 黄芩苷; 汉黄芩苷; 黄芩素; 汉黄芩素; 含量测定; 野生品; 栽培品

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)03-1008-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.03.025

## Discriminant analysis of *Scutellariae Radix* growth patterns and accurate prediction of major active components based on powder color digitization

ZHU Xintian, OUYANG Shaoqin, WANG Yushi, YANG Ruiqi, CUI Yang, ZHU Keyao, ZHAO Yuanyu, LIANG Ru, ZOU Huiqin, YAN Yonghong

School of Traditional Chinese Medicine, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 102488, China

**Abstract: Objective** In order to establish a rapid method for distinguishing different growth modes of Huangqin (*Scutellariae Radix*) based on digital analysis of the color of the herbal powder, and to establish an accurate prediction model for the main active components of *Scutellariae Radix* based on the color of the herbal powder. **Methods** The  $L^*$  (luminance),  $a^*$  (red-green),  $b^*$  (yellow-blue) colorimetric values and  $E^*$  (total color) of the powder color of *Scutellariae Radix* were measured using a spectrophotometer, and the contents of flavonoid components (baicalin, wogonoside, baicalein, and wogonin) were determined by HPLC. Based on the colorimetric values, combined with multivariate statistical analysis and machine learning algorithms, a qualitative discriminant model for different growth modes of *Scutellariae Radix* and a quantitative prediction model for four main active components were established. **Results** There were significant differences in the contents of flavonoid components baicalein and wogonin between different cultivation methods of *Scutellariae Radix* ( $P < 0.05$ ). The colorimetric values of the powdered herb were correlated with the content of effective components (except  $a^*$  was not significantly correlated with baicalin and wogonin contents,  $P < 0.05$ ). In the model for discriminating the growth patterns of *Scutellariae Radix* based on colorimetric values and integrated with machine learning algorithms, the Random Forest classifier combined with ten-fold cross-validation achieved the highest classification accuracy of 100%. Furthermore, the main active component content prediction model based on chromaticity values showed that the correlation coefficients

收稿日期: 2024-05-05

基金项目: 山西省 2022-2023 年度中医药科技创新工程项目[2100601 中医(民族医)药专项]; 2023 年北中医基本科研业务费(揭榜挂帅)重点项目立项(2023-JYB-JBQN-058)

作者简介: 朱新甜(2000—), 女, 苗族, 硕士研究生, 研究方向为中药质量评价。E-mail: 20220935199@bucm.edu.cn

\*通信作者: 邹慧琴, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要从事中医药战略情报分析与中药智能仿生鉴别研究。E-mail: zouhuiqin\_bucm@sina.cn  
闫永红, 教授, 博士研究生导师, 主要从事中药品质评价研究。E-mail: lxdyh@yeah.net

between the predicted values and the measured values of the four effective components were all greater than 0.97. **Conclusion** The qualitative and quantitative prediction analysis method established by using the chromaticity value of the herbal powder has the advantages of rapidity, accuracy, and accessibility, providing theoretical basis for revealing the scientific connotation of "distinguishing colors to judge quality" of *Scutellariae Radix*.

**Key words:** *Scutellaria baicalensis* Georgi; color; HPLC; baicalin; wogonoside; baicalein; wogonin; content determination; wild species; cultivated species

黄芩始载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>,为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根,其味苦性寒,具有清热燥湿、泻火解毒等功效<sup>[2]</sup>。黄芩主要含有黄酮类、萜类和挥发油等成分,其中黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素等黄酮类成分是其主要药效成分,具有解热、抗炎和抗菌等药理作用<sup>[3]</sup>。目前市场流通的黄芩主要通过产区、生长方式及年限、直径和长度等进行划分<sup>[4]</sup>。河北承德作为道地产区之一,所产黄芩“条粗长、质坚实、色黄”,被誉为道地药材“热河黄芩”<sup>[5-6]</sup>。近年来,随着临床用药的增加,黄芩的栽培技术逐渐成熟,其栽培品成为市场主流<sup>[7]</sup>。但生长方式的不同使黄芩在外观性状<sup>[4]</sup>和内在成分<sup>[8-10]</sup>具有一定差异,而内在成分的含量及比例与疗效密切相关<sup>[11-12]</sup>,快速科学且准确地鉴别出不同生长方式的黄芩具有重要意义。

历代本草以黄芩颜色作为其质量评价依据的不在少数,如《本草蒙筌》:“凡用择深色”<sup>[13]</sup>,《本草经集注》记载:“惟取深色……者为好”<sup>[14]</sup>,一般认为黄芩外黄内黝者为佳<sup>[15]</sup>。传统的“辨色论质”具有丰富的科学内涵<sup>[16]</sup>,黄芩药材的颜色与其内在质量密切相关。国际照明委员会(CIE)色度空间系统用  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值代表 3 个不同的坐标轴( $L^*$  代表明亮度, $a^*$  代表红-绿色轴, $b^*$  代表黄-蓝色轴)来表示颜色在几何坐标轴中的位置,可以对颜色的进行客观量化表达<sup>[17-18]</sup>。

本研究以河北承德的野生和栽培黄芩为实验材料,采用了 HPLC 法定量测定黄芩中 4 个主要药效成分黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素的含量,采用了分光测色仪测定黄芩药材粉末颜色,结合多元统计分析和机器学习算法建立基于色度值的黄芩野生品和栽培品的快速判别模型,并建立黄芩颜色-成分含量预测模型,以实现不同生长方式黄芩的快速、准确、无损鉴别,为传统“辨色论质”提供数据支撑,为黄芩的快速评价提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

LC-20A 型高效液相色谱仪(日本岛津仪器公司);CM-5 型分光测色仪(日本柯尼卡美能达公司);BSA124S 型电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司);BT125D 型十万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 试药

乙腈(色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司);水(纯净水,娃哈哈有限公司);磷酸(分析纯,北京化工厂);对照品黄芩苷(批号 N15GB167969,质量分数 $\geq 98\%$ )、汉黄芩苷(批号 J05IB216330,质量分数 $\geq 98\%$ )、黄芩素(批号 C06M11Y112461,质量分数 $\geq 98\%$ )、汉黄芩素(批号 S29HB196445,质量分数 $\geq 98\%$ ),购买于上海源叶生物科技有限公司。

### 1.3 药材

在河北承德采集黄芩样品 20 批,经北京中医药大学中药学院闫永红教授鉴定为唇形科植物黄芩 *S. baicalensis* Georgi 的干燥根。样品具体信息见表 1。

## 2 方法与结果

### 2.1 黄芩中 4 种黄酮类成分的含量测定

**2.1.1 供试品溶液的制备** 精密称取黄芩样品粉末(4号筛)0.5 g 于 100 mL 具塞三角瓶中,加 20 mL 70%乙醇超声(功率 500 W、频率 40 kHz)提取 30 min,放至室温,滤过,收集滤液于 50 mL 量瓶中,滤渣加 20 mL 70%乙醇同等条件下超声处理 20 min,滤液转移至同一量瓶中,加 70%乙醇至刻度,摇匀,吸取 1 mL 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,取续滤液即得。

**2.1.2 对照品溶液的制备** 精密称取对照品黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素适量,加色谱甲醇制成质量浓度分别为 367、237、315、109 mg/L 的混合对照品溶液。

表1 黄芩样品信息

编号	产地	生长方式及年限	采集时间	规格
S1	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S2	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S3	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S4	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S5	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S6	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S7	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S8	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S9	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S10	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S11	河北承德	野生	2023-10	枯芩
S12	河北承德	栽培3年	2023-10	枯芩
S13	河北承德	栽培3年	2023-10	枯芩
S14	河北承德	栽培3年	2023-10	枯芩
S15	河北承德	栽培5年	2023-10	枯芩
S16	河北承德	栽培5年	2023-10	枯芩
S17	河北承德	栽培5年	2023-10	枯芩
S18	河北承德	栽培10年	2023-10	枯芩
S19	河北承德	栽培10年	2023-10	枯芩
S20	河北承德	栽培10年	2023-10	枯芩

**2.1.3 色谱条件** 色谱柱为C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈(A)-0.1%磷酸水溶液(B), 梯度洗脱(0~10 min, 15%~20% A; 10~20 min, 20%~25% A; 20~50 min, 25%~45% A; 50~60 min, 45%~55% A); 体积流量1.0 mL/min, 检测波长274 nm, 进样量10 μL, 柱温30 ℃。混合对照品溶液和供试品溶液色谱图见图1。

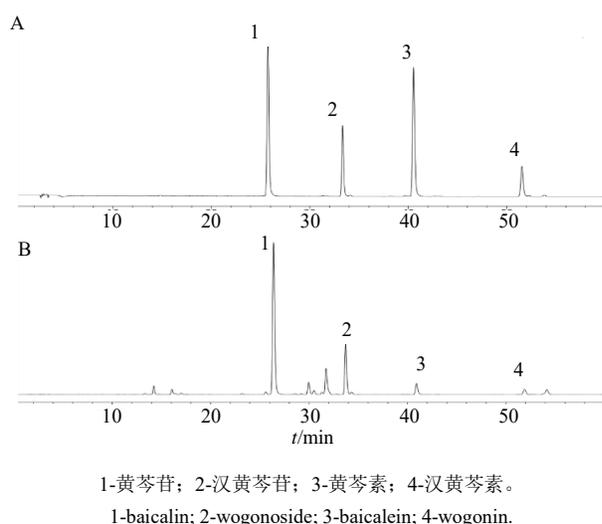


图1 混和对照品(A)和供试品(B)溶液高效液相色谱图  
Fig. 1 HPLC prints of reference substance (A) and sample (B)

**2.1.4 线性关系考察** 精密吸取“2.1.2”项下的混合对照品溶液, 按“2.1.3”项下色谱条件进样2、4、8、12、16、20 μL测定并记录峰面积值, 分别以对照品溶液的进样量为横坐标(X), 峰面积为纵坐标(Y)进行线性回归, 结果分别为黄芩苷  $Y=1\ 548\ 668 X+129\ 326$ ,  $r=0.999\ 9$ , 线性范围0.734 0~7.340 0 μg; 汉黄芩苷  $Y=976\ 403 X+3\ 922$ ,  $r=0.999\ 7$ , 线性范围0.474 0~4.740 0 μg; 黄芩素  $Y=1\ 315\ 485 X+86\ 257$ ,  $r=0.999\ 8$ , 线性范围0.630 0~6.300 0 μg; 汉黄芩素  $Y=1\ 232\ 490 X-11\ 727$ ,  $r=0.999\ 7$ , 线性范围0.218 0~2.180 0 μg, 表明各对照品在各自范围内线性关系良好。

**2.1.5 精密度试验** 精密吸取混合对照品溶液10 μL, 按“2.1.3”项下的色谱条件连续进样6次, 记录黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素峰面积, 计算RSD分别为0.35%、0.35%、0.44%、0.28%, 表明仪器精密度良好。

**2.1.6 稳定性试验** 精密吸取黄芩样品的供试品溶液, 分别于制备后的0、2、4、8、12、16、24 h按“2.1.3”项下的色谱条件测定, 记录黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素峰面积, 计算RSD分别为0.15%、0.12%、1.69%、0.44%, 表明供试品溶液在24 h内稳定。

**2.1.7 重复性试验** 取同一样品粉末, 按“2.1.1”项下方法平行制备供试品溶液6份, 按“2.1.3”项下的色谱条件测定, 记录黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素峰面积, 并计算质量分数的RSD分别为1.27%、0.21%、0.60%、2.06%, 结果表明该方法重复性较好。

**2.1.8 加样回收率试验** 取6份已知黄酮类成分含量的同一样品粉末0.25 g, 分别加入适量对照品后, 按“2.1.1”项下方法制备得供试品溶液, 按“2.1.3”项下的色谱条件测定, 根据测得量和加入量计算得到黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素、汉黄芩素的平均加样回收率分别为102.39%、97.78%、97.89%、99.26%, RSD分别为2.40%、1.85%、0.80%、0.81%。

**2.1.9 样品测定** 取待测黄芩样品, 按“2.1.1”项下的方法制备供试品溶液, 并按“2.1.3”项下色谱条件测定4种化学成分峰面积, 代入回归方程计算样品中各成分的含量, 每份平行测定2次, 取平均值, 结果见表2。

结果显示, 20批黄芩样品均符合《中国药典》

表2 黄芩样品中4种有效成分的含量测定结果 (n=2)

Table 2 Determination of the content of four kinds of flavonoids in different *Scutellariae Radix* (n = 2)

编号	黄芩苷/%	汉黄芩苷/%	黄芩素/%	汉黄芩素/%
S1	19.31	10.94	3.61	2.85
S2	19.37	11.58	4.35	2.67
S3	18.62	8.80	3.43	2.09
S4	17.71	7.47	3.89	2.14
S5	17.58	8.55	3.22	2.30
S6	18.58	8.84	6.15	2.83
S7	18.73	9.02	3.63	1.81
S8	16.77	8.17	3.93	2.30
S9	18.55	9.23	4.26	2.18
S10	20.29	8.15	4.30	1.26
S11	18.62	7.34	4.53	1.51
S12	12.36	4.64	0.50	0.22
S13	10.66	3.90	0.61	0.24
S14	16.40	9.28	1.66	0.70
S15	13.06	5.87	0.75	0.36
S16	10.73	4.83	0.88	0.39
S17	10.62	4.93	0.96	0.40
S18	20.25	10.34	1.57	0.65
S19	20.21	8.35	1.32	0.50
S20	19.37	9.18	3.08	0.90

2020年版黄芩药材含黄芩苷不得少于9.0%的规定<sup>[2]</sup>,其中黄芩苷含量最高的为野生品S10,黄芩苷含量最低的为5年生栽培品S17。通过对黄芩样品的4种有效成分平均含量比较发现野生品>栽培品,不同生长年限栽培品的4种有效成分平均含量比较结果:10年生>3年生>5年生。

## 2.2 黄芩的色度值测定

**2.2.1 供试品粉末制备** 取黄芩样品,粉碎,过4号筛,得供试品粉末。

**2.2.2 色度测量条件** 采用分光测色仪,起止波长为350~750 nm,观察角为10°,测量光源为D65。仪器经校准后,将样品粉末装入测色皿中铺平至其底部完全不透光(厚度约为3 mm),进行测定,记录样品的色度值数据明度(L\*)、红绿色(a\*)、黄蓝色(b\*)。

**2.2.3 精密度试验** 取黄芩药材样品粉末(S1),按“2.2.2”项下色度测量条件,连续测定6次,记录L\*、a\*、b\*,计算其RSD分别为0.02%、0.24%、0.15%,表明仪器精密度良好。

**2.2.4 重复性试验** 取6份黄芩药材样品粉末(S1),按“2.2.2”项下色度测量条件进行测定,记录L\*、a\*、b\*,计算其RSD分别为0.06%、1.69%、0.60%,表明该方法重复性良好。

**2.2.5 稳定性试验** 取黄芩药材样品粉末(S1),分别于0、2、4、6、8、10、12 h按“2.2.2”项下色度测量条件进行测定,记录L\*、a\*、b\*,计算其RSD分别为0.32%、1.24%、0.59%,表明样品在12 h内稳定性良好。

**2.2.6 色度测定** 按“2.2.2”项下色度测量条件采用分光测色仪对黄芩药材粉末颜色进行客观量化,每份样品平行测定3次,取平均值,并计算总值色度 $[E^*=(L^{*2}+a^{*2}+b^{*2})^{1/2}]$ ,结果见表3。

表3 黄芩粉末色度值测定结果 (n=3)

Table 3 Colorimetric value measurement results of *Scutellariae Radix* powder (n = 3)

编号	L*	a*	b*	E*
S1	58.35	5.11	32.87	67.17
S2	55.14	5.12	32.08	64.00
S3	55.30	5.66	31.99	64.14
S4	54.57	5.82	31.64	63.35
S5	55.83	5.48	32.27	64.72
S6	55.34	5.50	32.02	64.17
S7	54.93	5.41	31.03	63.32
S8	55.69	5.73	31.75	64.36
S9	54.77	5.63	31.09	63.23
S10	63.16	4.18	34.36	72.02
S11	59.20	4.82	32.07	67.50
S12	77.58	-0.75	44.45	89.41
S13	80.22	-1.87	42.08	90.60
S14	78.66	-1.24	41.31	88.86
S15	76.64	0.28	46.71	89.75
S16	78.89	-0.39	45.02	90.84
S17	76.09	1.45	43.60	87.70
S18	58.56	3.96	32.08	66.89
S19	58.20	2.61	31.47	66.21
S20	52.17	4.79	27.98	59.39

结果显示样品L\*为52.17~80.22、a\*为-1.87~5.82、b\*为27.98~46.71、E\*为59.39~90.84。黄芩样品的平均明度值比较:栽培品>野生品,不同生长年限栽培品的平均明度值比较:3年生>5年生>10年生;黄芩样品的平均红绿色值比较:野生品>栽培品,不同生长年限栽培品的平均红绿色值比较:10年生>5年生>3年生;黄芩样品的平均黄蓝色值比较:栽培品>野生品,不同生长年限栽培品的平均黄蓝色值比较:5年生>3年生>10年生。该结果与黄芩样品中野生品的颜色较棕黄,栽培品的颜色较亮黄,且生长年限越长的栽培品颜色越偏棕黄相符。

## 2.3 数据处理与分析

**2.3.1 秩和检验** 采用SPSS 23.0软件对样品的有

效成分含量进行分析, 根据正态分布和方差齐性检验结果可知, 所测数据不均满足正态分布和方差齐性, 因此用秩和检验对数据进行分析。将样品数据根据生长方式不同分为野生和栽培 2 组, 进行 Mann-Whitney U 检验。结果见表 4。由表 4 结果可见黄芩素和汉黄芩素含量的  $P$  值均为 0, 可认为黄芩野生品和栽培品的黄芩素和汉黄芩素含量具有显著性差异。

**2.3.2 相关性分析** 采用 SPSS 23.0 软件对黄芩药材粉末色度值与其 4 种有效成分含量进行 Spearman 相关性分析。结果见表 5。

表 4 检验统计

检测	黄芩苷	汉黄芩苷	黄芩素	汉黄芩素
Z	-1.521	-1.481	-3.761	-3.762
P	0.128	0.138	0.000	0.000

表 5 黄芩色度值与 4 种黄酮类成分相关性分析结果 ( $n=20$ )

成分	相关系数			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$E^*$
黄芩苷	-0.509*	0.330	-0.560*	-0.526*
汉黄芩苷	-0.550*	0.383	-0.483*	-0.606**
黄芩素	-0.603**	0.740**	-0.545*	-0.609**
汉黄芩素	-0.672**	0.830**	-0.512*	-0.663**

\*\* $P<0.01$ ; \* $P<0.05$

由表 5 可见,  $a^*$  与黄芩苷、汉黄芩苷无显著相关关系,  $a^*$  与黄芩素和汉黄芩素含量有极显著正相关 ( $P<0.01$ ), 即在一定范围内, 粉末颜色越偏红色, 黄芩素和汉黄芩素含量越高;  $L^*$ 、 $b^*$ 、 $E^*$  与 4 种有效成分呈负相关 ( $P<0.05$ ), 其中  $L^*$  与黄芩素和汉黄芩素含量有极显著负相关 ( $P<0.01$ ), 即在一定范围内, 粉末颜色越暗, 黄芩素和汉黄芩素含量越高;  $E^*$  与汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素含量有极显著负相关 ( $P<0.01$ ), 即在一定范围内, 总色值越小, 汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素含量越高。提示黄芩内在成分含量与其外观颜色密切相关, 为后续基于药材粉末颜色量化的色度值对不同生长方式的黄芩进行判别分析奠定基础。

**2.3.3 主成分分析 (principal component analysis, PCA)** 采用 SIMCA 14.1 软件, 对 20 批黄芩样品的色度值进行无监督的 PCA, 建立基于色度值的 PCA 模型进行不同生长方式黄芩的野生品和栽培品区分。结果见图 2。

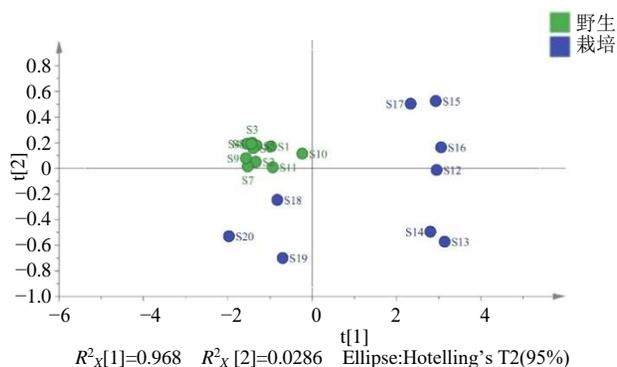


图 2 不同生长方式黄芩的 PCA 得分图

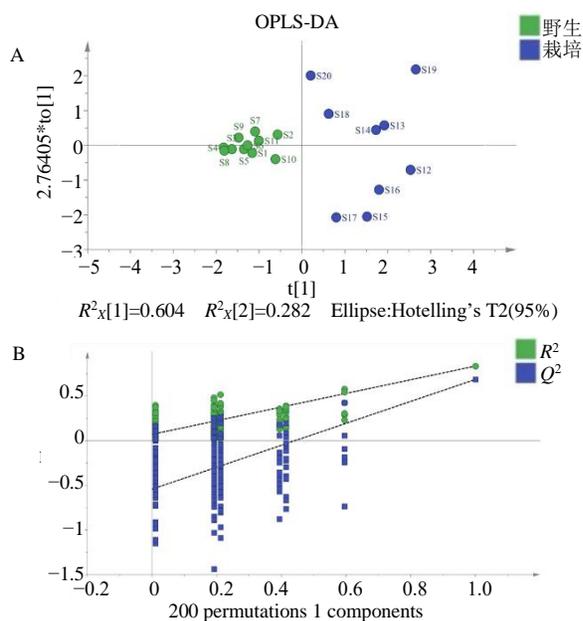
Fig. 2 PCA score plot of *Scutellariae Radix* with different growth mode

该 PCA 模型中, 当主成分为 2 时, 累积解释率为 99.66% ( $R^2_X[1]=96.80\%$ ,  $R^2_X[2]=2.86\%$ ), 前 2 个主成分能较好地解释样品 99.66% 的颜色特征, 说明提取的信息具有较好的代表性。由图 2 可见, 20 批样品呈现一定分布规律, 野生品主要分布在第 2 象限, 而栽培品主要分布在第 1、3、4 象限, 栽培品整体分布范围较大且分布较为分散, 其中 3 年生栽培品 (S12~S14) 主要分布在第 4 象限, 5 年生栽培品 (S15~S17) 主要分布在第 1 象限, 10 年生栽培品 (S18~S20) 主要分布在第 3 象限且距离野生品较近, 说明不同生长方式及年限的黄芩药材粉末颜色存在差异, 提示通过粉末色度数据进行不同生长方式的黄芩野生品和栽培品区分具有一定可行性。

**2.3.4 正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)** 采用 SIMCA 14.1 软件, 对 20 批黄芩样品的色度值进行有监督的 OPLS-DA, 结果见图 3。

本次分析模型的自变量拟合指数  $R^2_X=1$ , 因变量拟合指数  $R^2_Y=0.837$ , 模型预测指数  $Q^2=0.687$ , 均大于 0.5, 表明拟合结果可接受, 经 200 次置换检验,  $Q^2$  回归线与纵轴的相交点小于 0, 说明不存在过拟合, 该模型验证有效, 认为该结果可以用于不同生长方式黄芩的野生品和栽培品判别分析。

**2.3.5 机器学习算法** 采用 Weka 3.9.6 软件, 通过有监督的机器学习算法对色度值建立黄芩不同生长方式的判别模型, 分别选择 Bayes Net、Naive Bayes Net、SMO、Random Forest 分类器进行比较, 采用十折交叉验证法对模型性能进行评估。以正例率 (correctly classified instances, CCI)、平均绝对



A-OPLS-DA 得分图; B-置换检验图。

A-OPLS-DA score plot; B-permutation test plot.

图3 不同生长方式黄芩的 OPLS-DA 判别分析结果

Fig. 3 Results of OPLS-DA discriminant analysis for *Scutellariae Radix* with different growth mode

表6 不同分类器对不同生长方式黄芩的判别结果 (十折交叉验证法)

Table 6 Discrimination results of different classifiers for *Scutellariae Radix* with different growth mode (10-fold cross-validation)

分类器	CCI/%	MAE	RMSE	RAE/%	RRSE/%
Bayes Net	85.000 0	0.156 1	0.347 5	31.452 3	69.666 5
Naive Bayes Net	88.333 3	0.113 1	0.324 6	22.780 6	65.075 6
SMO	85.000 0	0.150 0	0.387 3	30.215 8	77.643 1
Random Forest	100.000 0	0.034 5	0.085 5	6.949 6	17.142 2

表7 黄芩中4种黄酮类成分含量预测结果 (十折交叉验证法)

Table 7 Prediction results of the contents of four flavonoid components in *Scutellariae Radix* (10-fold cross-validation)

成分	CC	MAE	RMSE	RAE/%	RRSE/%
黄芩苷	0.998 1	0.272 7	0.532 8	9.656 6	15.777 8
汉黄芩苷	0.996 7	0.319 5	0.540 4	18.854 9	25.613 7
黄芩素	0.972 5	0.227 2	0.396 2	15.504 2	24.289 8
汉黄芩素	0.989 4	0.092 4	0.135 6	10.645 0	14.438 6

由表7可见,黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素的CC值分别为0.998 1、0.996 7、0.972 5、0.989 4,各误差值均较小,说明随机森林对4种成分均有较好的预测能力。

将随机森林分类器结合十折交叉验证法得到的预测值与黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素的实测值进行直观比较,结果见图4。由图4可见,基于色度值结合适当的机器学习算法能够对黄芩

误差 (mean absolute error, MAE)、均方根误差 (root mean squared error, RMSE)、相对绝对误差 (relative absolute error, RAE)、相对均方根误差 (root relative squared error, RRSE) 作为评估模型准确度的指标。结果见表6。

由表6可见,各分类器的正判率均在80%以上,其中随机森林 (Random Forest) 分类器表现最好,正判率为100%且各误差值均较小,可以实现对不同生长方式黄芩的准确判别,因此选择该方法进一步分析。

2.3.6 黄芩中4种有效成分含量关系模型 采用 Weka 3.9.6 软件,通过机器学习算法选择 Random Forest 分类器基于20批黄芩样品的3次平行测定的共60组色度值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  和  $E^*$  数据对黄芩药材中的黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素4种有效成分含量建立预测模型,采用十折交叉验证法对模型性能进行评估,以相关系数 (correlation coefficient, CC)、MAE、RMSE、RAE、RRSE 作为评估模型准确度的指标。结果见表7。

中4种黄酮类成分含量进行预测,建立的4种黄酮类成分含量关系模型均具有较好的预测能力。

### 3 讨论

在传统经验鉴别“辨状论质”<sup>[19]</sup>“五象七原”<sup>[20]</sup>等理论中,颜色作为药材最直观的性状特征,是中药品质评价的重要指标之一。现代研究发现,中药的主要色素物质有黄酮类、萜类和生物碱等成分,在特定条件下可形成红色、蓝色、紫色等颜色,药

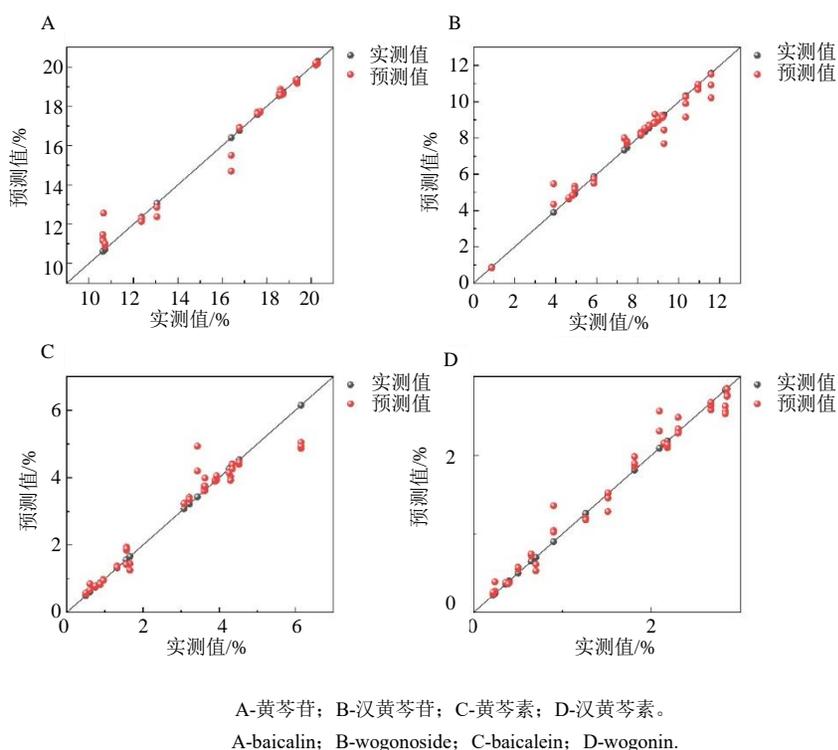


图4 黄芩中4种黄酮类成分含量预测值和实测值对比图

Fig. 4 Comparison of predicted and actual values of the content of four flavonoid components in *Scutellariae Radix*

材色度值与其活性成分含量显著相关<sup>[21]</sup>。在黄芩品质评价方面,关于不同生长方式的研究较少,刘逊等<sup>[4]</sup>比较了市场中4种不同类型黄芩的性状特征,结果各类型的性状差异明显,并在成分比较中发现以子芩为主的栽培黄芩的核苷类成分含量高,以枯芩为主的野生黄芩的淀粉及水溶性浸出物含量低。李璐含等<sup>[8]</sup>建立了黄芩药材的HPLC指纹图谱,采用OPLS-DA分析对野生黄芩与栽培黄芩进行区分,并且发现导致差异的主要化学标记物为黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素等6种成分。在探究黄芩药材颜色与其内在成分的变化规律方面,肖扬鑫等<sup>[18]</sup>发现随着生长年限的增加,黄芩粉末颜色亮度降低、红色加深、黄色减弱、整体色彩度降低;黄酮苷类成分含量降低,而苷元类成分含量增加。这与本研究结果基本相同,此外,在本研究的样品含量测定结果中,野生黄芩的4种有效成分含量均较高,且黄芩素和汉黄芩素含量明显高于栽培黄芩,表明种质、生长方式及年限、气候和土壤等因素会在黄芩的次生代谢产物积累过程中产生影响,从而导致其野生品和栽培品出现差异。而河北承德野生黄芩种源优质且生长年限较长,4种黄酮类成分积累较多,一定程度上体现出河北产区的“道地性”。

随着色差技术的不断发展,测色仪在很大程度上避免了肉眼观色的主观模糊性,已广泛的应用于中药领域。本研究将药材粉末颜色客观量化为色度值数据,由于数据不满足回归分析的前提条件,因此进行相关分析,通过药材粉末颜色量化的色度值结合现代分析技术手段实现了不同生长方式的黄芩药材区分,并且能够对内在有效成分含量进行预测,具有简便快速的优点,体现了传统“辨色论质”的科学内涵。但因时间等因素的限制,仅收集到河北承德产地的枯芩,样本量较少,基于色度数据能否实现大样本的不同生长方式黄芩判别分析及其内在成分含量的预测,黄芩野生品和栽培品的质量是否具有等同性,仍需进一步研究。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 尚志钧校注. 神农本草经校注 [M]. 北京: 学苑出版社, 2008: 219.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 314.
- [3] Wang Z L, Wang S, Kuang Y, et al. A comprehensive review on phytochemistry, pharmacology, and flavonoid biosynthesis of *Scutellaria baicalensis* [J]. *Pharm Biol*, 2018, 56(1): 465-484.

- [4] 刘逊, 姜东京, 宋琪琪, 等. 不同类型黄芩性状与水溶性成分的相关性研究 [J]. 中药材, 2023, 46(9): 2165-2171.
- [5] 杨甲忠, 王小永, 王志轩, 等. 热河黄芩主要病虫害类型及绿色防控技术 [J]. 河北农业, 2022(10): 82-84.
- [6] 袁媛, 周骏辉, 黄璐琦. 黄芩道地性形成“逆境效应”的实验验证与展望 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(1): 139-143.
- [7] 王云超. 中药黄芩规范化种植的问题及对策 [J]. 现代农机, 2020(6): 45.
- [8] 李璐含, 王丹阳, 杨冰月, 等. 基于化学模式识别分析的黄芩 HPLC 指纹图谱研究 [J]. 时珍国医国药, 2022, 33(1): 130-133.
- [9] 付萌, 韩建勋, 孙兆增, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的野生型和栽培型黄芩质量评价研究 [J]. 中药与临床, 2022, 13(4): 7-12.
- [10] 郭玲玲, 刘毅, 禄梦杰, 等. HPLC 法同时测定陕西产不同生长年限野生和栽培黄芩中 9 种化学成分的含量 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 935-940.
- [11] 李化, 张明晓, 白羽琦, 等. 基于黄酮类成分含量构成特征和体外抗病毒活性的不同产地黄芩的质-效评价研究 [J]. 中国药房, 2020, 31(10): 1166-1171.
- [12] Syafni N, Devi S, Zimmermann-Klemd A M, et al. Immunosuppressant flavonoids from *Scutellaria baicalensis* [J]. *Biomedicine Pharmacother*, 2021, 144: 112326.
- [13] 陈嘉谟. 本草蒙筌 [M]. 叶显纯校注. 上海: 上海中医药大学出版社, 1997: 170.
- [14] 陶弘景. 本草经集注 [M]. 尚志钧辑. 芜湖: 皖南医学院科研科, 1985: 117.
- [15] 马栋, 李小琴, 薛幸嫔, 等. 关于中药黄芩“辨状论质”的本草考证研究 [J]. 中药材, 2022, 45(10): 2516-2521.
- [16] 谢宗万. 中药品种传统经验鉴别“辨状论质”论 [J]. 时珍国药研究, 1994, 5(3): 19.
- [17] 武艳雪, 翁丽丽, 姜雨昕, 等. 基于色差原理分析黄芩化学成分含量与色度相关性 [J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2020, 22(8): 2839-2844.
- [18] 肖扬鑫, 董妍, 涂济源, 等. 基于性状与化学成分变化规律分析桔芩最佳采收年限 [J]. 时珍国医国药, 2023, 34(5): 1219-1223.
- [19] 马春, 王燕平, 罗容, 等. 金世元中药传统鉴定“五象七原”学术思想概要 [J]. 中国中医基础医学杂志, 2014, 20(9): 1281-1282.
- [20] 饶志, 张帆, 董毓松, 等. 栀子“辨状论质”及其品质成因研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(6): 1998-2004.
- [21] 黄建萍, 夏泽冰, 井亚江, 等. 基于“辨状论质”理论分析不同采收期黄芩外观性状与内在质量的相关性 [J]. 中草药, 2024, 55(10): 3487-3496.

[责任编辑 时圣明]