

doi: 10.12452/j.fxcxb.25122901

基于电子鼻与HPLC的野生与种植防风气味-成分关联性分析

任娅婷¹, 敖日格乐², 王红红¹, 王艳楠¹, 嵇增云¹, 张秀慧¹, 潘卓¹,
赵璇¹, 左甜甜^{3*}

(1. 通辽市市场检验检测中心, 国家药品监督管理局中药蒙药质量控制重点实验室, 内蒙古 通辽 028000;
2. 内蒙古民族大学 蒙医药学院, 内蒙古 通辽 028000; 3. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 通过分析野生与种植防风色原酮类成分的差异, 为其质量控制和资源可持续利用提供依据。采用高效液相色谱法(HPLC)测定33批防风样品中升麻素苷、5-O-甲基维斯阿米醇苷、升麻素及亥茅酚苷的含量, 采用K近邻算法(KNN)与主成分分析法(PCA)分析野生和种植两类样品间的成分差异。利用仿生电子鼻采集样品气味信息, 采用KNN+PCA分析其气味差异, 并将传感器响应值与色原酮含量进行关联分析。HPLC测定结果表明野生与种植防风的色原酮类成分含量差异显著, 以亥茅酚苷的贡献率最高; 电子鼻分析显示, 野生与种植防风的整体气味指纹可区分, 传感器S10与S13的响应模式对区分两类样品的贡献度最高, 野生防风在传感器阵列上的整体响应普遍更强。部分传感器与色原酮成分显著相关: 传感器S4、S5与亥茅酚苷呈显著正相关, 而传感器S10与升麻素表现为负相关。因此电子鼻与HPLC相结合的分析方式可高效区分野生防风与种植防风, 为防风药材质量评估提供全新方法。

关键词: 野生与种植防风; 仿生电子鼻; HPLC; K近邻算法(KNN); 主成分分析法(PCA)

中图分类号: O757.72; O629.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0735-10

Analysis of Odor-Component Correlations in Wild and Cultivated *Saposhnikovia Divaricata* Based on Electronic Nose and HPLC

REN Ya-ting, AO Rigele, WANG Hong-hong, WANG Yan-nan, JI Zeng-yun,
ZHANG Xiu-hui, PAN Zhuo, ZHAO Xuan, ZUO Tian-tian*

(1. Tongliao Market Detection and Testing Center, NMPA Key Laboratory of Quality Control of Traditional Chinese Medicine and Mongolian Medicine, Tongliao 028000, China; 2. College of Mongolia Medicine and Pharmacology, Inner Mongolia University of the Nationalities, Tongliao 028000, China; 3. National Institutes for Food and Drug Control, State Key Laboratory of Drug Regulatory Science, Beijing 100050, China)

Abstract: To analyze the differences in chromone components between wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata*, providing a basis for its quality control and sustainable resource utilization. The contents of prim-O-glucosylcimifugin, 5-O-methylvisamminol, cimifugin, and hamaudol glucoside in 33 batches of samples were determined by HPLC. The differential components between the two types of samples were analyzed using a combination of the K-nearest neighbors (KNN) algorithm and principal component analysis (PCA). A bionic electronic nose was used to collect odor information from the samples, and KNN combined with PCA was employed to analyze their odor differences. Correlation analysis was then conducted between the sensor response values and the chromone content. The results indicated a significant difference in the content of chromone compounds between wild and cultivated *S. divaricata*, with hamaudol glucoside contributing the highest discrimination rate. Electronic nose analysis indicated that the overall odor fingerprints of wild and cultivated *S. divaricata* were distinguishable. The response patterns of sensors S10 and S13 contributed most to distinguish the two sample types, with wild *S. divaricata* generally exhibiting stronger overall responses across the sensor array. Some sensors were significantly correlated with chromone components, in which

收稿日期: 2025-12-29; 修回日期: 2026-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(82504738); 国家重点研发计划(2023YFC3504102); 药品监管科学全国重点实验室课题(2026SKLDRS03114)

* 通讯作者: 左甜甜, 博士, 副研究员, 研究方向: 中药质量控制, E-mail: zuotiantian2011@163.com

sensors S4 and S5 showed a significant positive correlation with hamaudol glucoside, while sensor S10 showed a negative correlation with cimifugin. Therefore, the combined analytical approach of electronic nose and HPLC can effectively distinguish between wild and cultivated *S. divaricata*, providing a novel method for quality evaluation of this medicinal material.

Key words: wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata*; bionic electronic nose; HPLC; *K*-nearest neighbors(KNN); principal component analysis(PCA)

防风为伞形科植物防风 *Saposhnikovia divaricate* (Turcz.) Schischk. 的干燥根, 首载于《神农本草经》, 是临床常用解表药^[1]。其药效物质以色原酮类成分为主, 2025 版《中国药典》将具有抗炎、抗过敏活性的升麻素苷、5-O-甲基维斯阿米醇苷等列为质量评价指标^[2-4]。野生和种植防风形态相似, 但受生长环境、采收年限及种植方式等因素影响, 其内在化学成分与药效存在明显差异^[5]。因此, 建立一种能够精准、全面区分不同来源防风药材质量的分析方法, 对于保障临床疗效、规范种植以及促进资源的可持续利用具有重要意义。

目前, 防风质量评价主要依赖于 HPLC, 该方法能对药材中特定的非挥发性药效成分(如色原酮类)进行准确定量, 技术成熟可靠^[6]。然而, HPLC 属于针对性分析, 难以反映药材整体气味特征以及多种挥发性成分协同作用所形成的“气味指纹”, 而药材气味在传统鉴别和经验评价中常被视为其内在品质的重要体现。近年来, 仿生电子鼻技术因其能模拟生物嗅觉系统, 对复杂挥发性气味进行整体、快速、无损地检测与识别, 在中药材的产地溯源、炮制程度判别及真伪鉴别等领域展现出良好应用潜力^[7-8]。但现阶段将电子鼻技术与传统化学分析(如 HPLC、GC-MS 等)相结合, 共同构建药材综合性质量评价模型的研究相对有限。

本文提出将 HPLC 的成分定量分析与电子鼻整体气味感知技术相结合的策略, 旨在构建一种用于综合评价防风药材质量的全新方法。该方法通过 HPLC 精准测定关键非挥发性药效成分(色原酮类)的含量, 同时利用电子鼻捕捉并数字化药材的整体挥发性气味信息, 探索二者之间的内在关联, 将传统经验鉴别中的“气味”特征转化为可量化的质量指标。方法依据在于: 电子鼻所捕获的“气味指纹”与 HPLC 所测定的色原酮含量, 均为防风植株在同一代谢网络下的协同产物, 二者之间存在遗传与环境共同决定的系统性关联^[9-10]。通过建模和挖掘其关联, 可基于电子鼻的快速气味分析实现对 HPLC 关键药效成分指标的间接评价。这一整合性方法有望为防风药材提供更全面、多维度的质量评价体系, 弥补单一检测方法的不足, 同时也为其他根茎类乃至具有特征气味的药材质量控制提供新思路与技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

便携式 CNose-18 电子鼻(上海保圣科技有限公司); PTY-3202 电子天平(福建华志电子科技有限公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); UltiMate3000 高效液相色谱仪(赛默飞世尔公司); 普利赛斯 92SM-202A 电子天平(上海天美天平仪器有限公司); METTLER TOLEDO XS3DU 电子天平(梅特勒托利多科技有限公司)。

对照品: 升麻素苷(111522-202214, 纯度 95.7%), 升麻素(111710-200602, 99.0%), 5-O-甲基维斯阿米醇苷(111523-202212, 98.4%), 亥茅酚苷(111714-200501, 100%), 均由中国食品药品检定研究院提供。

试剂: 甲醇(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸(色谱纯, 天津益仁达化工有限公司); 无水乙醇(色谱纯, 天津市化学试剂供销公司第二分公司); 水为屈臣氏水。实验用防风药材共 33 批, 主要来源于内蒙古自治区通辽市, 其中 Z 代表种植防风(11 批), Y 代表野生防风(22 批), 所有样品经通辽市市场检验检测中心中药检验研究室主任药师安文源鉴定均为防风药材。种植防风来源于当地规范化基地, 采用统一栽培工艺: 育苗行距 10~15 cm, 移栽垄宽 60 cm、株距 7~10 cm, 斜栽深度 5~8 cm。样品均为干燥根, 野生品秋季采挖未抽薹植株, 栽培品种植 2~3 年后采收, 采收根径 ≥ 1 cm。经净制、清洗、晾干、切片(厚 2~4 mm)、干燥后的防风饮片符合《中华人民共和国药典》要求。

1.2 色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈(4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 柱温 35 °C; 波长 254 nm; 进样体积 10 μL; 流动相为乙腈(A)-0.1%甲酸水(B), 流速 1.0 mL/min, 梯度洗脱程序: 0~3 min, 5%~10% A; 3~18 min, 10%~22% A; 18~30 min, 22%~33% A; 30~35 min, 33%~52% A; 35~50 min, 52%~70% A; 50~65 min, 70%~95% A^[11]。

1.3 HPLC分析溶液制备

精密称取升麻素苷、升麻素、5-O-甲基维斯阿米醇苷、亥茅酚苷对照品, 加甲醇配制成含量分别为 341.44、18.20、392.4、19.38 μg/mL 的混合对照品溶液。防风药材粉碎, 过 80 目筛, 分别取 1.0 g, 加入 75% 甲醇 25 mL, 室温, 超声提取 30 min, 放冷, 补足减失重量, 摇匀, 提取液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后, 用于 HPLC 分析。

1.4 电子鼻检测

取精密称定的防风粉末样品 2.0 g, 置于顶空进样瓶中, 用 PTFE-硅塞密封待检, 静置 2 h, 进行分析。CNose-18 电子鼻检测系统包含 18 个金属氧化物半导体传感器(S1~S18), 其具体性能参数见表 1。检测前, 传感器开机预热及检测后的清洗时间均设定为 1 200 s, 确保信号稳定。实验时, 传感器开机预热和后续清洗时间均为 1 200 s。系统内部及入口流速均为 1 L/min, 各样品平行制备 3 份, 稳定后采集 60 s 的信号数据, 重复测量 3 次。

表 1 上海保圣 CNose-18 电子鼻传感器的主要响应物质

Table 1 Main substances responded to Shanghai Bao Sheng CNose-18 electronic nose sensors

Sensor(传感器)	Main responder(主要响应物质)
S1	Propane, smoke, etc.(丙烷、烟雾等)
S2	Carbon-containing substances(含碳类物质)
S3	Hydrogen(氢气)
S4	Sulfides(硫化物)
S5	Nitrogen-containing substances(含氮类物质)
S6	Aldehydes and ketones(醛酮类)
S7	Short-chain alkanes, combustible gases, etc.(短链烷烃类、可燃性气体等)
S8	Liquefied gas(液化气)
S9	Alkanes, alcohols, ketones, etc.(烷烃、醇类、酮类等)
S10	Hydrogen, hydrogen-containing gases(氢气、含氢气体类)
S11	Alkanes, carbon monoxide, etc.(烷烃、一氧化碳等)
S12	Liquefied gas, methane, etc.(液化气、甲烷类)
S13	Short-chain alkanes(短链烷烃类)
S14	Methane, fuel gas, smoke, etc.(甲烷、燃气、烟雾等)
S15	Carbon-containing substances, alcohols, aldehydes, etc.(含碳类物质、醇类、醛类等)
S16	Hydrogen sulfide(硫化氢)
S17	Ammonia, amines, etc.(氨气、胺类等)
S18	Toluene, acetone, ethanol, etc.(甲苯、丙酮、乙醇等)

1.5 数据处理与统计分析

本研究以防风样品中 4 种色原酮类成分的含量为基础, 构建了用于判别药材产地的分析模型。由于初始采用的正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)在预测性能上未能达到预期, 因此采用 K 近邻算法(KNN)与主成分分析法(PCA)相结合的方法构建新的判别模型。通过雷达图筛选出具有关键作用的传感器(对 PC1 和 PC2 贡献度总和最高的 5 个传感器), 以每个样品在 3 个重要传感器上的测量均值作为特征变量建立 PCA-KNN 模型, 以证实电子鼻技术在防风药材产地鉴别中的应用可行性。KNN 算法通过计算样本间距离实现分类预测, 其核心步骤是选取测试样本的 k 个最近邻训练样本, 根据这些邻近样本的标签确定最终分类结果^[12]。该算法中 k 值的选择直接影响模型性能: k 值较小会使模型过度依赖局部样本而增加过拟合风险; k 值较大则会引入过多远端样本干扰, 导致欠拟合问题^[13]。

PCA 是一种常用的无监督多元统计方法, 其核心作用是在保留数据的差异特征前提下, 通过一种线性转换的方式, 把原本复杂的高维数据简化成低维数据。为进一步探究电子鼻响应信号与色原酮成分之间的关联, 采用 SPSS 21.0 软件对传感器最大响应值与主要色原酮含量进行相关性分析, 并绘制相关性热图, 直观呈现各传感器与色原酮成分之间的相关性强度。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 法及机器学习分析防风中有效成分含量

2.1.1 HPLC 法分析防风中色原酮类有效成分 对建立的 HPLC 方法进行线性关系、精密度、重复性、稳定性及加标回收率考察。结果表明, 4 种色原酮成分在相应浓度范围内线性关系良好, R 均大于 0.997, 精密度、重复性、稳定性试验的 RSD 均小于 3.0%, 加标回收率为 89.4%~99.4%(见表 2), 表明该方法准确可靠。采用该方法测定样品中升麻素苷、5-O-甲基维斯阿米醇苷、升麻素及亥茅酚苷的含量, 其混合对照品及防风样品溶液的 HPLC 图谱见图 1。可看出各成分峰形良好, 分离度符合要求, 样品与对照品保留时间一致, 表明该方法的专属性良好, 33 批样品的测定结果见表 3。

表 2 4 种色原酮成分的线性关系、精密度、重复性、稳定性及加标回收率

Table 2 Linear relationships, precisions, repeatabilities, stabilities, and recoveries of four chromones

Component	Linear equation	Correlation coefficient /R	Linear range /($\mu\text{g/mL}$)	RSD/%			Recovery/%
				Precision	Repeatability	Stability	
Prim-O-glucosylcimifugin (升麻素苷)	$Y=0.660X+1.780$	0.998 1	21.74~434.8	0.52	0.52	1.0	98.6
5-O-methylvisamminol (5-O-甲基维斯阿米醇苷)	$Y=0.671X+2.943$	0.997 8	20.57~411.4	0.58	0.59	1.2	99.4
Cimifugin(升麻素)	$Y=1.027X-0.966$	0.999 2	1.035~20.70	0.61	0.58	1.1	97.9
Hamaudol glucoside (亥茅酚苷)	$Y=0.844X-0.007$	0.998 1	1.137~22.74	0.52	0.63	1.1	89.4

表 3 防风样品中 4 种色原酮类有效成分的含量(%)

Table 3 Contents of four chromone components in *Saposhnikovia divaricata* samples(%)

Code	Origin	Prim-O-glucosylcimifugin	5-O-methylvisamminol	Cimifugin	Hamaudol glucoside
Y-112	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.124	0.172	0.017	0.024
Y-117	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.161	0.118	0.014	0.011
Y-12	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.169	0.057	0.013	0.019
Y-120	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.374	0.175	0.009	0.045
Y-123	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.368	0.227	0.008	0.039
Y-125	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.235	0.129	0.019	0.026
Y-128	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.278	0.101	0.004	0.025
Y-136	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.287	0.180	0.029	0.030
Y-138	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.261	0.123	0.004	0.039
Y-14	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.208	0.141	0.019	0.044
Y-153	Kezuozhong Qi(科左中旗)	0.145	0.039	0.023	0.034
Y-169	Kezuohou Qi(科左后旗)	0.307	0.134	0.004	0.027
Y-182	Kezuozhou Qi(科左后旗)	0.292	0.086	0.003	0.009
Y-22	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.272	0.072	0.023	0.030
Y-25	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.237	0.083	0.013	0.016
Y-27	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.263	0.148	0.016	0.023
Y-3	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.285	0.121	0.048	0.036
Y-34	Kulun Qi(库伦旗)	0.381	0.090	0.025	0.021
Y-4	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.285	0.094	0.027	0.038
Y-65	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.061	0.044	0.006	0.006
Y-77	Kezuohou Qi(科左后旗)	0.581	0.287	0.051	0.025
Y-9	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.166	0.110	0.027	0.018
Z-1	Kailu Xian(开鲁县)	0.711	0.171	0.031	0.008
Z-10	Naiman Qi(奈曼旗)	0.269	0.224	0.028	0.022
Z-11	Naiman Qi(奈曼旗)	0.349	0.136	0.021	0.011
Z-18	Naiman Qi(奈曼旗)	0.342	0.213	0.024	0.012
Z-19	Naiman Qi(奈曼旗)	0.300	0.238	0.029	0.009
Z-25	Ke'erqin Qu(科尔沁区)	0.008	0.000	0.001	0.000
Z-37	Zhalute Qi(扎鲁特旗)	0.334	0.176	0.096	0.018
Z-40	Kulun Qi(库伦旗)	0.357	0.295	0.019	0.013
Z-5	Kailu Xian(开鲁县)	0.305	0.342	0.027	0.010
Z-6	Kailu Xian(开鲁县)	0.213	0.109	0.009	0.013
Z-8	Kailu Xian(开鲁县)	0.385	0.207	0.023	0.014

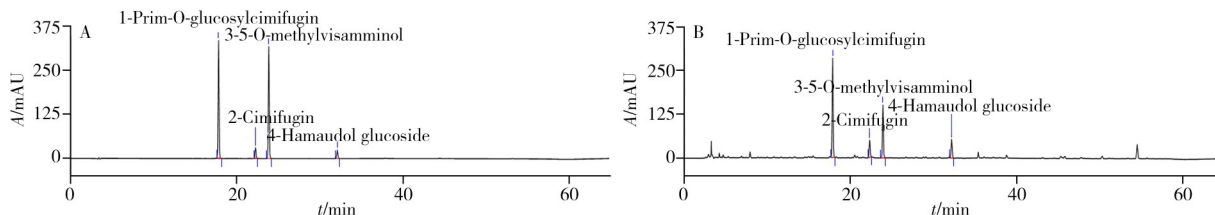


图1 混合标准品(A)及防风样品(B)溶液的HPLC图

Fig. 1 HPLC chromatograms of the mixed reference substance solution (A) and wild *Saposhnikovia divaricata* sample solution (B)

2.1.2 4种色原酮类成分统计对比分析 为明确野生与种植防风的质量差异,对22批野生防风与11批种植防风中升麻素苷、5-O-甲基维斯阿米醇苷、升麻素及亥茅酚苷4种核心色原酮类成分含量进行测定,并通过单因素方差分析(ANOVA)、独立样本 t 检验以及Tukey HSD事后检验,系统验证组间差异结果(图2)。单因素方差分析结果显示(图2A),4种色原酮成分在两组间的分布存在异质性,其中亥茅酚苷的组间差异达到极显著水平($p=0.0002$),5-O-甲基维斯阿米醇苷呈现显著差异($p=0.0150$),而升麻素苷($p=0.1920$)与升麻素($p=0.1420$)的组间差异无统计学意义。独立样本 t 检验结果(图2B)进一步确认亥茅酚苷为核心差异标志物,其在野生组与种植组间的差异具有极高统计学显著性($p<0.001$),5-O-甲基维斯阿米醇苷则呈现边缘显著趋势($p<0.1$),升麻素苷与升麻素均未表现出显著统计学差异($p\geq 0.1$)。综合两种统计方法的验证结果,野生与种植防风的质量差异具有明确的统计学依据,其中亥茅酚苷可作为区分两类防风的特征性指标,5-O-甲基维斯阿米醇苷可作为辅助鉴别成分,该结论既符合色原酮类成分作为防风主要活性成分的药理特性,也为防风药材的鉴别与质量控制提供了科学可靠的统计学支撑。

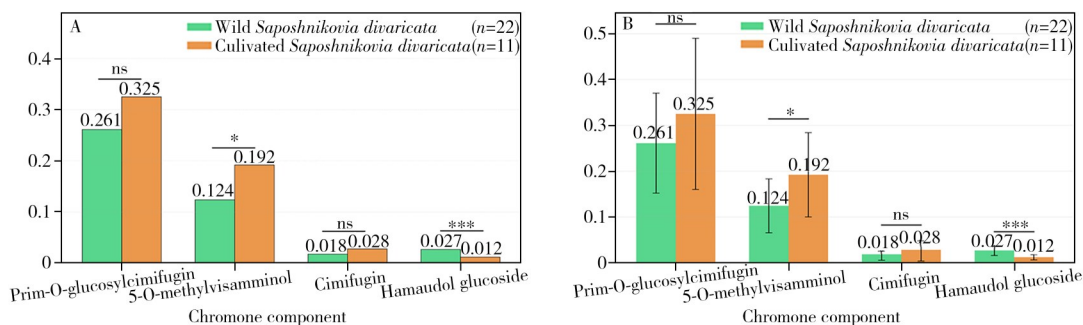


图2 4种色原酮类成分的统计分析

Fig. 2 Statistical analysis of four chromone constituents

A: one way ANOVA(单因素方差分析); B: t -test of independent samples(独立样品 t 检验); ***: $p<0.001$, *: $p<0.1$, ns: $p\geq 0.1$

2.1.3 4种色原酮类成分的OPLS-DA分析 如图3所示,本研究利用4种色原酮成分建立防风产地鉴别模型,采用OPLS-DA方法进行分析。结果显示模型对自变量的解释度 R^2X 为0.711,对因变量的解释度 R^2Y 为0.550,但预测能力指标 Q^2 只有0.271,未达到合格标准。这说明模型存在过拟合,难以准确预测新样本。这是因为植物代谢产物组成复杂,其代谢特征同时受基因和环境因素影响,这种固有生物变异会产生干扰信号,影响模型的稳定性和实用价值^[14]。

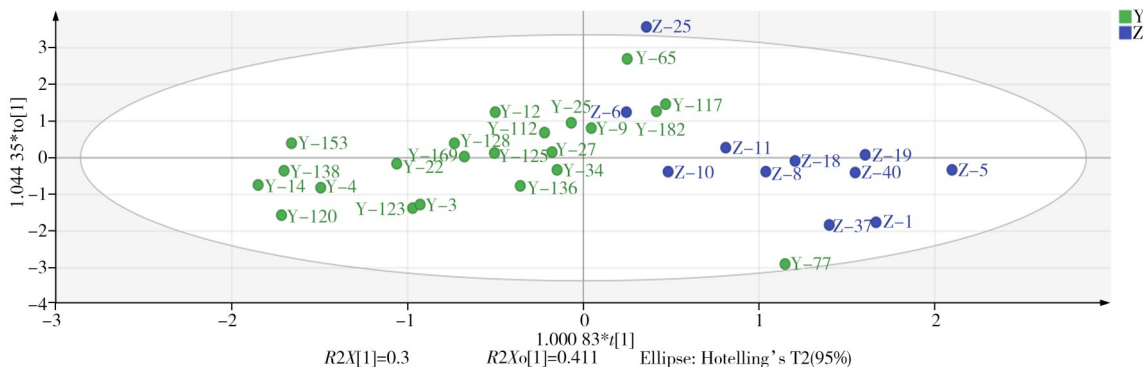


图3 野生和种植防风样品中4种色原酮类成分的OPLS-DA分析

Fig. 3 OPLS-DA analysis of four chromones in wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata* samples

2.1.4 4种色原酮类成分的KNN、PCA联合分析 如图4所示,本研究基于防风样本的HPLC数据,采用KNN、PCA法进行联合分析。防风样本33份,涵盖4项与防风色原酮类成分相关的特征指标。PCA结果表明第一主成分(PC1)的方差贡献率为46.20%,第二主成分(PC2)贡献率为25.08%,两者累计可解释总方差的71.29%,表明这两个主成分较好地保留了原始数据的代表性信息。进一步结合KNN模型对色原酮类成分的贡献程度进行分析,发现亥茅酚苷的总贡献度(1.0470)最高,在各类色原酮成分中居于首位,说明其为防风中最具代表性的关键成分。其次为5-O-甲基维斯阿米醇苷,总贡献度为0.7125;升麻素苷贡献度为0.6475;而升麻素的贡献度(0.5291)相对最低(图4A)。根据各成分贡献比例,亥茅酚苷占比35.66%,5-O-甲基维斯阿米醇苷占比24.26%,升麻素苷占比22.05%,升麻素占比18.02%。其中前两种成分的累计贡献率接近60%,显示二者在表征防风化学特征中的核心作用。相关性热图(图4B)展示了4种色原酮成分之间的相关性,各成分均呈现正相关关系,升麻素苷与5-O-甲基维斯阿米醇苷呈中等正相关($R=0.55$)。含量分布箱线图(图4C)展示了4种色原酮成分在33份样本中的含量波动情况。其中,升麻素苷的含量分布最分散,样本间波动最大;亥茅酚苷的含量分布最稳定,波动最小。从中位含量看,升麻素苷的含量最高,亥茅酚苷的含量虽低,但在野生样品中的含量普遍高于种植样品。结合图4A及图4B实验结果,表明亥茅酚苷为关键成分,其含量差异带动了其他成分的同步变化,共同构成野生与种植防风的整体差异特征。

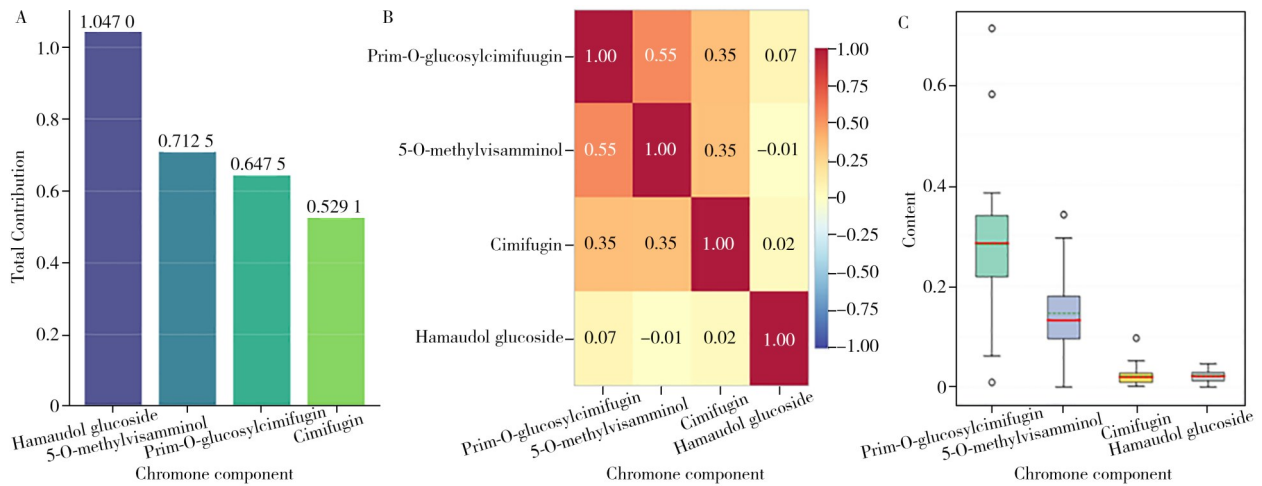


图4 野生和种植防风样品中4种色原酮类成分的KNN+PCA分析

Fig. 4 Integrated analysis of four chromones in wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata* based on KNN and PCA

A: contribution ranking(贡献度排名); B: correlation heatmap(相关性热图); C: box plot of content distribution(含量分布箱线图)

2.2 电子鼻及机器学习分析防风中挥发类成分结果

2.2.1 野生和种植防风电子鼻气味分析 根据表4数据,电子鼻传感器响应值的相对标准偏差(RSD)均低于3%,表明仪器的精密度高、数据重复性高。传感器的贡献度分析表明(图5),S10、S13、S2、S1及S4对区分两类样本的气味信息变异贡献最大,为重要性传感器。这些传感器的响应具有广谱交叉性,其信号反映的是整体挥发物的化学性质,而非单一成分。结合防风挥发油的已知复杂组成^[15-16],本实验的特征性响应模式可解释为这些成分通过共有化学性质对传感器产生协同刺激,从而表征了药材的整体气味特征。进一步比较发现,野生防风在关键传感器上的响应强度普遍高于种植样品,推测是野生防风的挥发性成分总量更高、组成更为复杂所致。

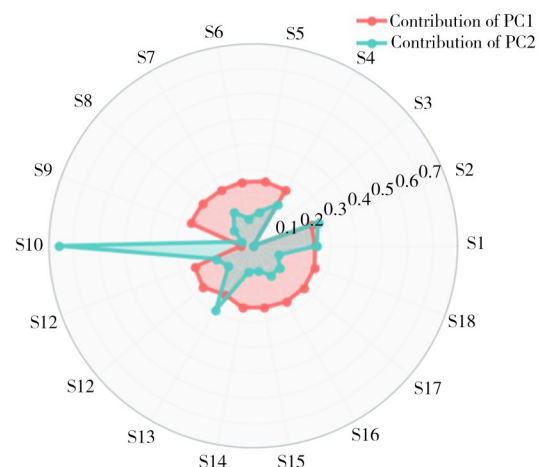


图5 野生与种植防风气味的雷达分析

Fig. 5 Radar chart analysis of odors in wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata*

2.2.2 挥发类成分的OPLS-DA分析 本研究采用SIMCA软件对野生与种植防风的电子鼻传感器数

81.82%，表明模型在区分两种类型样本时均表现出较好的能力。研究中通过参数调整，将最近邻数量设定为7，模型准确率进一步提升至88.24%，这一优化成果为后续相关研究提供参考依据。研究进一步分析了18个电子鼻传感器在鉴别防风样品过程中的重要性差异(图7C)，通过计算各传感器在主成分中的权重占比，筛选出贡献度排名前8的关键传感器，其累计贡献度超过50%，说明该电子鼻传感器系统的信息贡献存在显著的集中特征。

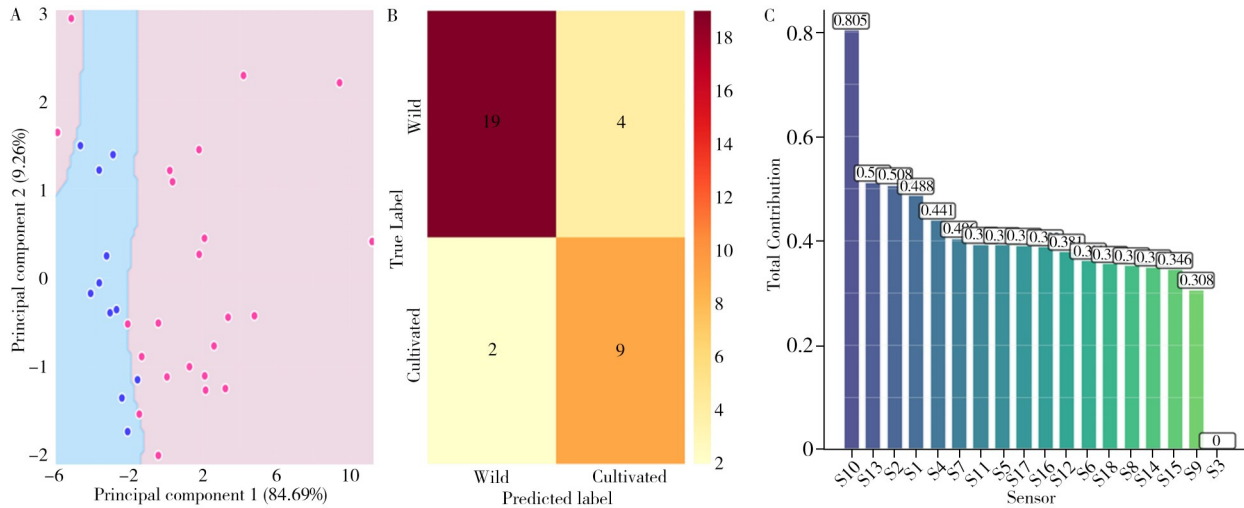


图7 基于相关电子鼻传感器的野生和种植防风PCA+KNN分析

Fig. 7 Integrated PCA and KNN analysis of wild and cultivated *Saposhnikovia divaricata* based on relevant electronic nose sensors
A: decision boundary(决策边界); B: confusion matrix(混淆矩阵); C: sensor contribution ranking(传感器贡献度排名)

2.3 色原酮类成分与挥发性气味的关联分析

利用电子鼻技术分析了传感器信号与防风中4种色原酮类成分之间的关系，结果表明各传感器对不同色原酮类成分具有特异性响应规律(表5)。其中，亥茅酚苷与S13传感器的相关性最强，S4和S5传感器也表现出明显正相关。升麻素与S10传感器负相关最显著，同时S13、S2、S1、S7等传感器也呈现中等负相关。5-O-甲基维斯阿米醇苷与9个传感器呈中等负相关，其中S15传感器的相关性最高。升麻素苷与所有传感器的相关性均较弱。研究表明传感器S13可同时响应与亥茅酚苷、升麻素代谢相关的挥发性成分，传感器S15对5-O-甲基维斯阿米醇苷具有特异性，传感器S10则对升麻素具有特殊响应。这些传感器可作为区分防风药材中色原酮类成分含量的特征传感器，为基于气味特征的防风质量评价提供依据。

表5 各传感器稳态时刻响应值的最大响应值与防风中4种色原酮类成分含量的相关系数

Table 5 Correlation coefficient between the maximum steady-state response values of each sensor and contents of four chromones in *Saposhnikovia divaricata*

Sensor	Correlation coefficient (<i>R</i>)			
	Prim-O-glucosylcimifugin	5-O-methylvisamminol	Cimifugin	Hamaudol glucoside
S1	-0.037	-0.158	-0.170	0.395
S2	-0.046	-0.173	-0.174	0.364
S3	-	-	-	-
S4	-0.041	-0.113	-0.029	0.471
S5	-0.052	-0.135	-0.038	0.465
S6	-0.051	-0.160	-0.003	0.451
S7	-0.036	-0.161	-0.156	0.405
S8	-0.062	-0.202	-0.125	0.441
S9	-0.082	-0.202	-0.088	0.447
S10	-0.011	-0.080	-0.303	0.083
S11	-0.011	-0.049	-0.074	0.402
S12	-0.034	-0.092	-0.076	0.453
S13	0.058	-0.059	-0.247	0.473
S14	-0.072	-0.184	0.011	0.439
S15	-0.088	-0.210	-0.071	0.366
S16	-0.027	-0.114	0.003	0.444

(续表5)

Sensor	Correlation coefficient (R)			
	Prim-O-glucosylcimifugin	5-O-methylvisamminol	Cimifugin	Hamaudol glucoside
S17	-0.045	-0.139	-0.011	0.463
S18	-0.078	-0.180	-0.012	0.462

2.4 色原酮类成分与挥发性气味的相关性热图分析

本研究利用热图分析了电子鼻传感器与4种防风色原酮成分的关联性(图8A-D), 热图中红色代表正相关, 蓝色代表负相关, 颜色深度反映关联强度。通过对4种色原酮成分含量与电子鼻传感器响应值的Pearson相关性分析, 传感器S4、S5、S12、S13与亥茅酚苷呈现显著正相关(红色区域), 而传感器S10与升麻素表现为明显负相关(蓝色区域)。传感器S13在亥茅酚苷和升麻素检测中表现出双重响应特性, 分别呈现正、负相关性。升麻素苷与各传感器的相关性均较弱。结果表明, 亥茅酚苷是区分野生和种植防风的关键成分。电子鼻传感器能有效检测色原酮成分, 其中S13、S15及S10等传感器展现出较好的特异性识别能力, 为借助气味特征快速鉴别防风药材质量提供了支撑。

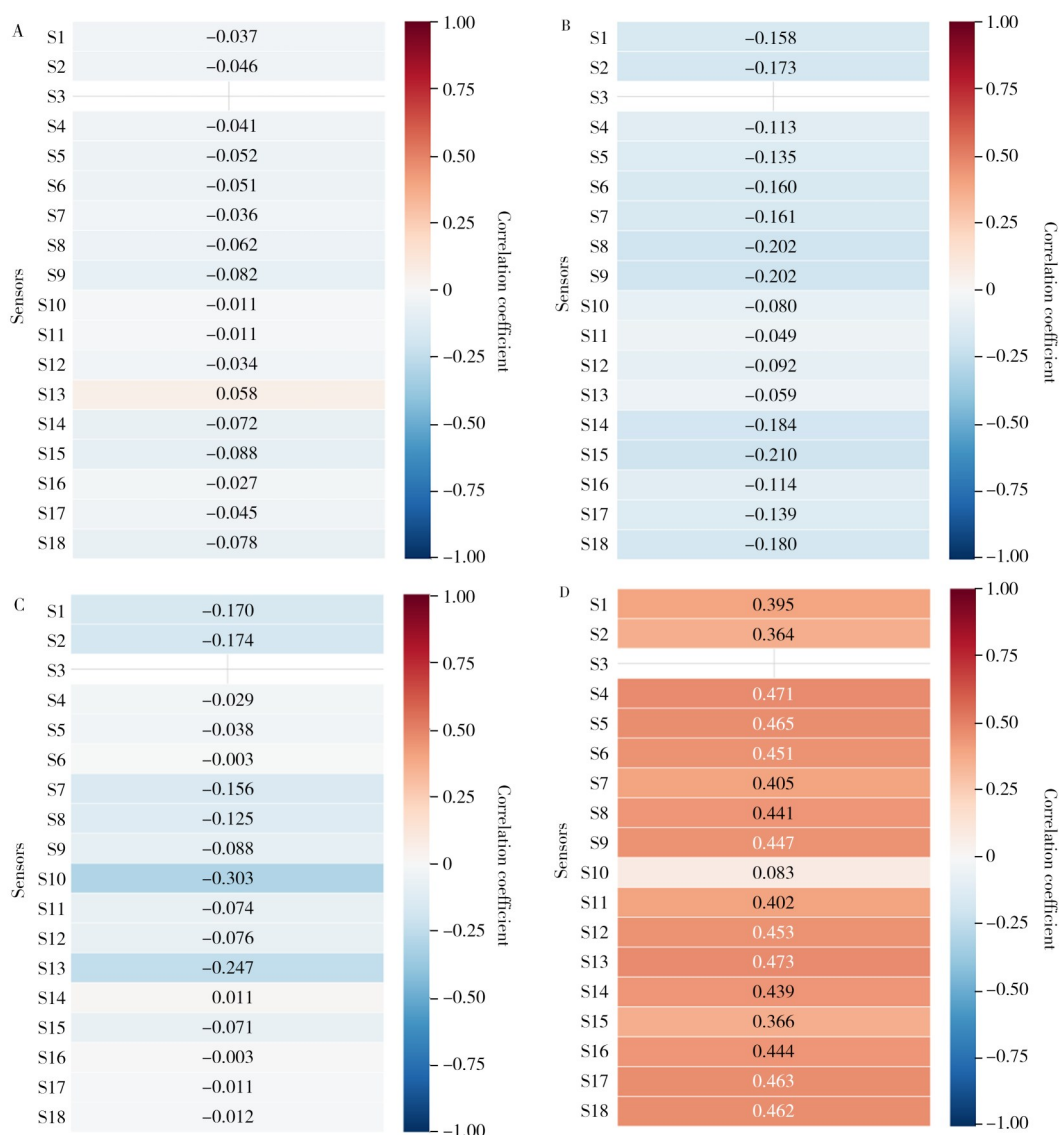


图8 电子鼻传感器与防风中4种色原酮成分的关联性分析

Fig. 8 Association analysis of electronic nose sensors and four chromone components in *Saposhnikovia divaricata*
A: prim-O-glucosylcimifugin; B: 5-O-methylvisamminol; C: cimifugin; D: hamaudol glucoside

3 结论

本研究通过HPLC分析, 发现同一地区野生和种植防风的4种色原酮类成分含量存在选择性差异。

此前已有研究报道了防风色原酮类成分的分析方法^[17],而本研究进一步揭示了野生与种植防风在关键色原酮成分含量上的具体差异及其原因。其中,亥茅酚苷在野生防风中的平均含量显著高于种植防风,贡献率达35.66%,是区分两类的关键标志物。这种差异可能与生长环境有关,野生防风在自然环境中生长,光照、土壤和水分条件变化较大;而种植环境相对稳定则影响了次生代谢产物色原酮类成分的合成^[18]。电子鼻检测结果显示,野生与种植防风的整体气味指纹具有可区分性,其中传感器S10(氢气类响应)与S13(短链烷烃类响应)贡献最显著,且野生防风响应普遍更强。相关性分析进一步揭示,传感器S4、S5与亥茅酚苷呈正相关($R>0.46$),S10与升麻素呈负相关($R=-0.247$),证实气味特征与关键药效成分之间存在可量化关联。

本研究构建的PCA-KNN模型在交叉验证中整体准确率达88.24%,验证了电子鼻结合HPLC在区分防风野生与种植来源上的有效性与可靠性。该方法能够有效鉴别防风等中药材的野生与种植的差异,为中药材溯源提供了一种快速无损的检测方法。该方法操作简便、快速无损,既克服了单一HPLC分析效率低、忽视整体特征的局限,也避免了经验鉴别的主观性,为防风及其他中药材的产地鉴别与质量快速筛查提供了新的技术参考。未来可进一步扩大样本与产地范围,优化传感器组合与建模策略,推动该技术向实际应用转化。

参考文献:

- [1] Shi L, Meng X C, Cao S S, Sun J L, Pei L. *Res. Pract. Chin. Med.* (史磊, 孟祥才, 曹思思, 孙佳琳, 裴丽. 现代中药研究与实践), **2021**, 35(4): 93-97.
- [2] Chang L, Jing W G, Cheng X L, Wei F, Shuang C. *China J. Mod. Chin. Med.* (常璐, 荆文光, 程显隆, 魏锋, 双成. 中国现代中药), **2022**, 24(10): 2026-2039.
- [3] Cao C Y, Du M Y, Wu Z Q. *J. Xinxiang Med. Univ.* (曹晨雨, 杜梦雨, 吴泽青. 新乡医学院学报), **2025**, 42(3): 242-247.
- [4] Dou H X, Gao Y L. *Inf. Tradit. Chin. Med.* (窦红霞, 高玉兰. 中医药信息), **2009**, 26(2): 15-17.
- [5] Zhong F. *Comparative Study on Quality of Cultivated and Wild Saposhnikovia Radix*. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine (钟芬. 栽培与野生防风的质量对比研究. 北京: 北京中医药大学), **2009**.
- [6] Xu J. *Correlation Study on Color, Odor and Quality of Wild and Cultivated Saposhnikovia Radix*. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine. (徐佳. 野生和栽培防风颜色气味与质量的相关性研究. 北京: 北京中医药大学), **2014**.
- [7] Yang W X, Liu Y L, Wei S L, Wang W Q. *J. North Pharm.* (杨文玺, 刘亚令, 魏胜利, 王文全. 北方药学), **2013**, 10(7): 70-71.
- [8] Wang W X. *Study on Electronic Nose Identification Method of Traditional Chinese Medicine*. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine (王蔚昕. 中药的电子鼻鉴别方法研究. 北京: 北京中医药大学), **2009**.
- [9] Liu W F, Zhang W, Wang L Y, Yao Y, Song X W, Meng X C. *Mod. Chin. Med.* (刘文斐, 张伟, 王力扬, 姚瑶, 宋孝文, 孟祥才. 中国现代中药), **2024**, 26(6): 1036-1047.
- [10] Liu X, Qi Y C, Zhang L C, Su W H, Liu J Q, Cui Y, Zhao S J, Wang Y H, Han Z M. *J. Jilin Agric. Univ.* (刘晓, 齐迎春, 张利超, 苏文慧, 刘佳琪, 崔祎, 赵淑杰, 王云贺, 韩忠明. 吉林农业大学学报), **2025**.
- [11] Zhu H L, Mao X B, Li L Y, Liu H. *J. Southwest China Norm. Univ.: Nat. Sci. Ed.* (朱华李, 毛先兵, 李隆云, 刘红. 西南师范大学学报: 自然科学版), **2015**, 40(10): 177-180.
- [12] Tang J, Wang C L, Tan H B, Deng X J, Deng T. *J. Trop. Meteorol.* (汤静, 王春林, 谭浩波, 邓雪娇, 邓涛. 热带气象学报), **2019**, 35(1): 125-134.
- [13] Li N N, Liu Z D, Wang H B, Han X, Li W X. *J. Instrum. Anal.* (李宁宁, 刘正东, 王海滨, 韩熹, 李文霞. 分析测试学报), **2024**, 43(7): 1039-1045.
- [14] Hong J, Yang L T, Zhang D B, Shi J X. *Int. J. Mol. Sci.* (洪俊, 杨丽涛, 张大兵, 石建新. 国际分子科学杂志), **2016**, 17(6): 767.
- [15] Wei L H, Chang F R, Yan S, Hao D G, Yu D H, Wang D M, Liu X Q, Pan Y N. *Chin. Tradit. Pat. Med.* (魏丽红, 常福瑞, 闫爽, 郝德国, 于东辉, 王冬梅, 刘晓秋, 潘英妮. 中成药), **2024**, 46(1): 324-329.
- [16] Wang L Y, Wang B, Pei Y L, Sheng Z H, Chen S M, Guan Y. *J. Instrum. Anal.* (王林燕, 王博, 裴艳玲, 盛振华, 陈森森, 关阳. 分析测试学报), **2021**, 40(12): 1697-1705.
- [17] Kong D J, Wang Y Y, Ren Y T, Wang H H, Sheng X, Ji Z Y, Zou G X, Wang Y N, Zhu Y. *Spec. Wild Econ. Anim. Plant Res.* (孔德娟, 王燕燕, 任娅婷, 王红红, 盛雪, 嵇增云, 邹广鑫, 王艳楠, 朱艳红. 特产研究), **2025**: 1-13. Doi: 10.16720/j.cnki.tcyj.2025.118.
- [18] Chen Y Q, Xu Z F, Shang X L. *North. Hortic.* (陈雨秋, 徐哲丰, 尚晓玲. 北方园艺), **2025**(14): 131-138.