

烈香杜鹃多指标成分测定及化学计量学质量评价研究



张锐¹, 徐思思¹, 田永强¹, 范民霞²

1. 武汉市中医医院综合药学部 (武汉 430000)
2. 中国科学院武汉植物园 (武汉 430074)

【摘要】目的 建立烈香杜鹃药材多指标质量评价体系, 为其质量评价提供方法学依据。**方法** 采用TLC法进行定性鉴别; 按《中国药典》2025年版方法测定11批样品的水分、总灰分及醇溶性浸出物; 采用HPLC法同时测定金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素5种黄酮类成分的含量; 结合相关性分析和主成分分析进行综合评价。**结果** TLC色谱斑点清晰, 分离度良好。11批样品的水分(5.81%~7.14%)、总灰分(2.92%~3.93%)、醇溶性浸出物(17.92%~23.91%)均符合现行标准。5种黄酮类成分线性关系良好($r \geq 0.9968$), 平均回收率为98.53%~100.42% ($RSD \leq 0.71\%$, $n=6$)。异鼠李素(变异系数39.7%)和槲皮苷(变异系数34.3%)的产地差异最为显著。相关性分析显示, 槲皮素、山柰酚与异鼠李素呈显著正相关($r = 0.62 \sim 0.85$, $P < 0.05$)。主成分分析提取2个主成分, 累计贡献率80.838%, 综合得分排序为样品9(2.11) > 样品1(1.98) > 样品11(-2.48)。**结论** 建立的TLC鉴别、常规检查与多成分含量测定相结合的综合评价方法专属性强、重现性好, 可为烈香杜鹃药材的质量评价提供方法学参考。其中, 金丝桃苷和槲皮苷可作为该评价中的潜在重点关注成分。

【关键词】 烈香杜鹃; 薄层色谱法; 高效液相色谱法; 黄酮; 主成分分析; 质量评价

【中图分类号】 R286.0

【文献标识码】 A

Multi-component determination and chemometric quality evaluation of *Rhododendron anthopogonoides*

ZHANG Rui¹, XU Sisi¹, TIAN Yongqiang¹, FAN Minxia²

1. Department of Integrated Pharmacy, Wuhan Hospital of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430000, China

2. Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China

Corresponding author: FAN Minxia, Email: fanminxia@wbcas.cn

【Abstract】Objective To establish a multi-index quality evaluation system, and to provide a methodological basis for quality evaluation of *Rhododendron anthopogonoides* medicinal material. **Methods** TLC was employed for qualitative identification. The contents of moisture, total ash, and ethanol-soluble extractives in 11 batches of samples were determined according to the methods specified in the *Chinese Pharmacopoeia* (2025 edition). HPLC was used for the simultaneous

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202604004

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(81803676); 武汉市中青年医学骨干人才培养工程(武卫生计生通[2018]116号); 武汉市青年人才资助“晨星计划”(武卫发[2023]28号)

通信作者: 范民霞, 博士, 助理研究员, Email: fanminxia@wbcas.cn

<https://yxqy.whuzhmedj.com>

determination of 5 flavonoids: hyperoside, quercitrin, quercetin, kaempferol, and isorhamnetin. Correlation analysis and principal component analysis were applied for comprehensive evaluation. **Results** TLC spots were clear with good resolution. The moisture (5.81%-7.14%), total ash (2.92%-3.93%), and ethanol-soluble extractives (17.92%-23.91%) of the 11 batches all met the current standards. The 5 flavonoids showed good linearity ($r \geq 0.9968$), with average recoveries ranging from 98.53% to 100.42% ($RSD \leq 0.71\%$, $n = 6$). Isorhamnetin (coefficient of variation 39.7%) and quercitrin (coefficient of variation 34.3%) exhibited the most significant regional differences. Correlation analysis revealed significant positive correlations among quercetin, kaempferol, and isorhamnetin ($r=0.62-0.85$, $P < 0.05$). Principal component analysis extracted 2 principal components with a cumulative contribution rate of 80.838%. The comprehensive scores ranked as follows: sample 9 (2.11) > sample 1 (1.98) > sample 11 (-2.48). **Conclusion** The established comprehensive evaluation method combining TLC, routine tests, and multi-component content determination is specific and reproducible, and can provide methodological reference for quality evaluation of *Rhododendron anthopogonoides* medicinal material. Hyperoside and quercitrin may be considered as potential key components in the evaluation.

【Keywords】 *Rhododendron anthopogonoides*; TLC; HPLC; Flavonoids; Principal component analysis; Quality evaluation

烈香杜鹃 (*Rhododendron anthopogonoides*) 为杜鹃花科 (*Ericaceae*) 杜鹃花属 (*Rhododendron*) 常绿灌木。该植物的干燥叶或带花枝叶作为药材使用, 是藏药“达里”的主要组成药材之一^[1-2], 收载于原中华人民共和国《卫生部药品标准·藏药第一册》^[3], 味辛、性温, 具有止咳、祛痰、平喘之功效, 藏医临床常用于治疗气管炎、肺水肿、身体虚弱及水土不适等症^[4-5]。烈香杜鹃主要分布于我国青海、甘肃、四川、云南的高海拔地区, 野生资源丰富, 药用价值较高^[6]。研究表明, 烈香杜鹃含有黄酮类、萜类、香豆素类和挥发油等, 其中黄酮类成分是其主要活性物质基础^[1], 以金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚和异鼠李素等为代表, 具有抗炎、抗氧化、止咳平喘等多种药理作用。因此建立以黄酮类成分为核心指标的质量控制方法, 对于全面评价烈香杜鹃药材的内在质量具有重要意义。

然而, 目前烈香杜鹃药材的质量标准尚不完善。《中国药典》1977年版增补本一部仅规定了该药材的性状、显微鉴别及化学颜色反应等项目; 《卫生部药品标准·藏药第一册》中也仅收载性状、显微鉴别、化学反应鉴别及挥发油含量等检测项目^[7-8]。随着药材市场需求不断增长, 现有标准缺乏系统的质量控制指标, 难以全面评价烈香杜鹃药材的内在质量。

针对上述标准缺失, 近年来研究者已开展多成分含量测定^[9-10]及一测多评法^[11]等探索, 但

测定指标多集中于金丝桃苷、槲皮苷等2~3种黄酮类成分^[2, 4, 7], 且缺乏将TLC鉴别、常规检查与多成分含量测定相结合的系统性质量评价研究。基于此, 本试验以11批烈香杜鹃药材样品为研究对象, 系统建立了TLC法, 测定了样品的水分、灰分及醇溶性浸出物, 并采用HPLC法同时测定金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素5种黄酮类成分的含量。在此基础上, 运用相关性分析和主成分分析 (principal component analysis, PCA) 对5种黄酮含量进行综合评价, 探讨不同产地样品黄酮类成分的差异特征及代谢关联规律, 以为藏药烈香杜鹃药材的质量评价提供基础数据。

1 仪器与试药

1.1 主要仪器

Agilent 1200型高效液相色谱仪 (美国Agilent Technologies公司); KH-250DE型数控超声仪 (昆山禾创超声仪器有限公司); AL204型十万分之一电子天平 (瑞士Mettler Toledo公司); Millipore型超纯水系统 (美国Millipore公司); 硅胶G薄层板 (青岛海洋化工厂); 2500Y型西厨高速多功能粉碎机 (永康市铂欧五金制品有限公司); 101-3型电热鼓风干燥箱 (上海跃进医疗器械有限公司); SX-4-10型箱式电阻炉 (马弗炉, 天津市泰斯特仪器有限公司); HH-S型恒温水浴锅 (江苏金坛市医疗仪器厂)。

1.2 主要药品与试剂

对照品金丝桃苷(批号: BWB50527, 纯度 $\geq 98\%$)、槲皮苷(批号: BWB50377, 纯度 $\geq 98\%$)、槲皮素(批号: BWB50375, 纯度 $\geq 98\%$)、山柰酚(批号: A0129, 纯度 $\geq 98\%$)、异鼠李素(批号: A0190, 纯度 $\geq 98\%$)及烈香杜鹃对照药材(批号: 121394-200401)均购自中

国食品药品检定研究院; 甲醇、乙腈为色谱纯; 其余试剂均为分析纯; 水为超纯水。

11批烈香杜鹃药材(带花枝叶)采自青海省西宁市周边各县, 经中国科学院西北高原生物研究所梅丽娟研究员鉴定, 原植物为烈香杜鹃(*Rh. anthopogonoides* Maxim), 药材来源及编号见表1。

表1 11批烈香杜鹃药材采样信息

Table 1. Sampling information of 11 batches of *Rhododendron anthopogonoides* medicinal material

样品编号	采样地点	纬度(N)	经度(E)	海拔(m)
1	青海大通宝库林场	37°10'23.9"	101°31'43.8"	2 979
2	青海大通达坂山南坡	37°22'3.1"	101°24'17.6"	3 723
3	青海门源青石嘴	37°22'55.7"	101°24'13.7"	3 353
4	青海门源仙米林场	37°23'28.6"	102°0'0.3"	3 298
5	青海互助北山林场	37°1'49.7"	102°15'12.7"	3 025
6	青海互助北山十二盘	37°0'7.4"	102°9'31.5"	3 294
7	青海海东上北山林场	36°44'37.5"	102°25'30.8"	3 080
8	青海化隆青砂山	36°17'22"	101°58'33.7"	3 176
9	青海西宁群加林场	36°18'46.0"	101°37'42.8"	3 304
10	青海贵德拉鸡山	36°22'7.5"	101°28'34.9"	3 521
11	青海互助林川乡	36°59'13.3"	102°3'0.1"	3 187

2 方法与结果

2.1 TLC鉴别

参照《中国药典》2025年版四部通则0502^[12]进行TLC鉴别。

2.1.1 供试品溶液的制备

取烈香杜鹃药材粉末(过四号筛)1 g, 加甲醇25 mL, 超声处理(功率: 250 W, 频率: 40 kHz)40 min, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加甲醇溶解并定容至2 mL, 即得^[4]。

2.1.2 对照药材溶液的制备

取烈香杜鹃对照药材1 g, 同法制成对照药材溶液。

2.1.3 混合对照品溶液的制备

取金丝桃苷、槲皮苷对照品适量, 加甲醇制成每1 mL各含1 mg的混合对照品溶液, 即得。

2.1.4 TLC色谱条件与鉴别结果

吸取上述溶液各5~10 μ L, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以水饱和正丁醇-乙酸乙酯-甲酸(1:8:1)为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 置紫外光灯下检视, 结果供试品溶液、对照品溶液和对照药材溶液在相应的位置上, 显现相同颜色的荧光斑

点(254 nm下为暗斑, 365 nm下为荧光斑), 且斑点清晰, 分离度良好, 比移值适中(图1)。

2.2 常规检查

2.2.1 水分测定

按照《中国药典》2025年版四部通则0832第二法规定^[12], 取11批烈香杜鹃粉末约2 g, 精密称定, 置已干燥至恒重的扁形称量瓶中, 在105 $^{\circ}$ C干燥箱中干燥5 h, 取出, 置干燥器中冷却30 min, 精密称定, 再在上述温度下干燥1 h, 冷却, 称重, 至连续2次称重的差异不超过5 mg为止, 根据减失的重量计算供试品中水分含量, 结果见表2和图2。

2.2.2 总灰分测定

按照《中国药典》2025年版四部通则2302灰分测定法测定^[12], 取11批烈香杜鹃粉末约2 g, 精密称定, 置炽灼至恒重的坩埚中, 缓缓炽热, 注意避免炭化, 至完全炭化后, 逐渐升高温度至500~600 $^{\circ}$ C, 使完全灰化并恒重, 计算总灰分, 结果见表2和图2。

2.2.3 浸出物测定

按照《中国药典》2025年版四部通则2201浸出物测定法(热浸法)测定^[12], 取11批烈香杜

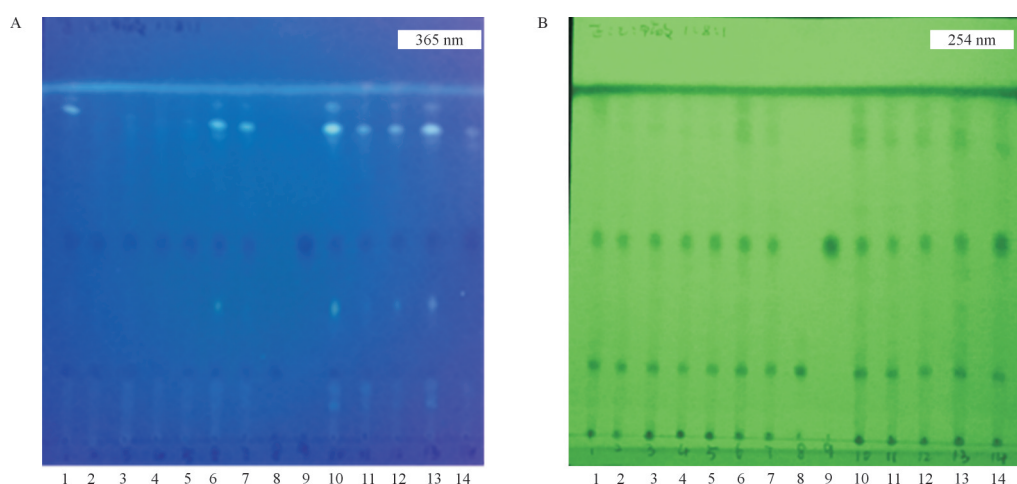


图1 TLC色谱图

Figure 1. TLC chromatogram

注：A. 365 nm；B. 254 nm；1~6. 烈香杜鹃药材供试品溶液（样品编号1~6）；7. 对照药材溶液；8~9. 金丝桃苷、槲皮苷对照品溶液；10~14. 烈香杜鹃药材供试品溶液（样品编号7~11）。

表2 水分、总灰分及浸出物测定结果

Table 2. Determination results of moisture, total ash and extracts

样品编号	水分 (g/100 g)	总灰分 (g/100 g)	浸出物 (%)
1	5.91 ± 0.10	3.22 ± 0.14	18.22 ± 0.11
2	6.63 ± 0.05	3.93 ± 0.05	20.91 ± 0.14
3	5.92 ± 0.03	2.92 ± 0.01	21.22 ± 0.08
4	6.04 ± 0.08	3.14 ± 0.09	19.81 ± 0.10
5	5.81 ± 0.11	3.41 ± 0.06	19.03 ± 0.17
6	6.71 ± 0.21	3.62 ± 0.14	18.42 ± 0.07
7	6.23 ± 0.05	3.63 ± 0.01	19.14 ± 0.02
8	5.82 ± 0.01	3.61 ± 0.11	23.91 ± 0.10
9	6.32 ± 0.03	3.84 ± 0.12	18.93 ± 0.06
10	6.52 ± 0.09	3.92 ± 0.01	17.92 ± 0.04
11	7.14 ± 0.04	3.81 ± 0.02	21.23 ± 0.03

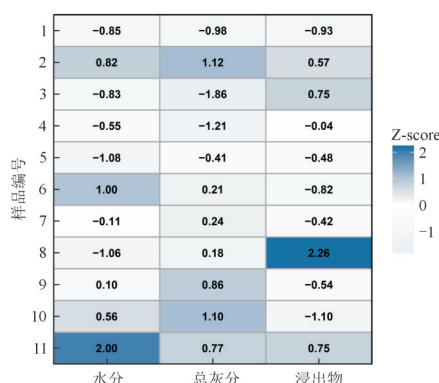


图2 水分、总灰分及浸出物含量热图

Figure 2. Heat map of moisture, total ash, and extract contents

鹃粉末约 2 g，精密称定，置 250 mL 锥形瓶中，精密加入乙醇 100 mL，密塞，称重，静置 1 h 后，

加热回流 1 h，放冷，再称定重量，用乙醇补足减失的重量，摇匀，用干燥滤器滤过，精密量取续滤液 25 mL，置已干燥至恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干后，于 105 °C 干燥 3 h，置干燥器中冷却 30 min，迅速精密称定，计算浸出物含量，结果见表 2 和图 2。

2.2.4 结果

所有样品的常规检查指标均符合法定标准，其中醇溶性浸出物的产地异质性最为显著。水分含量为 5.81% ~ 7.14%（均值 6.28%），样品 11 最高（7.14%），样品 5 最低（5.81%），均符合标准（≤ 12.0%）。总灰分含量为 2.92% ~ 3.93%（均值 3.53%），样品 2 最高（3.93%），样品 10 次之（3.92%），样品 3 最低（2.92%），变异系

数 (coefficient of variation, CV) 为 10.2%。醇溶性浸出物含量为 17.92%~23.91% (均值 20.07%), CV 为 10.5%, 样品 8 最高 (23.91%), 样品 10 最低 (17.92%), 差异约 33.5%。

热图分析可直观反映各指标的产地分布特征, 颜色由浅蓝至深蓝表示指标含量逐渐升高。由图 2 可见, 水分和总灰分含量差异较小, 仅样品 11 水分偏高、样品 3 总灰分偏低; 醇溶性浸出物含量差异最显著 (样品 8 最高, 样品 10 最低), 其余样品呈梯度变化。

2.3 5种黄酮类成分的含量测定

2.3.1 混合对照品溶液的制备

分别精密称取金丝桃苷 3.54 mg、槲皮苷 4.62 mg、槲皮素 5.43 mg、山柰酚 5.16 mg、异鼠李素 2.93 mg, 置 50 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 作为对照品贮备液。分别精密量取上述 5 种对照品贮备液各 2.0 mL, 置 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摇匀, 即得混合对照品溶液。

2.3.2 供试品溶液的制备

取 11 批烈香杜鹃粉末各 1 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 25 mL, 密塞, 称定重量, 超声处理 (功率: 250 W, 频率: 40 kHz) 40 min, 放冷, 再称定重量, 甲醇补足减失的重量, 摇匀, 过滤, 取续滤液, 即得供试品溶液。

2.3.3 HPLC 色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈 (A) -0.1% 磷酸溶液 (B), 梯度洗脱 (0~9 min, 17% A; 9~20 min, 17%~27% A; 20~30 min, 27%~47% A; 30~35 min, 47%~60% A); 检测波长: 365 nm; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 °C, 进样量: 20 μL。

2.3.4 系统适用性试验

精密量取混合对照品溶液和供试品溶液, 按“2.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录色谱图 (图 3)。结果显示, 供试品溶液中 5 种目标成分的保留时间与对照品溶液基本一致, 表明该色谱条件具有良好的选择性。经计算, 混合对照品溶液中各相邻色谱峰的分度均大于 1.5, 符合《中国药典》2025 年版四部通则 0512 关于分度 ≥ 1.5 的要求^[12], 供试品溶液中各目标色谱峰的分度亦符合上述要求, 表明该色谱条件能够准确鉴

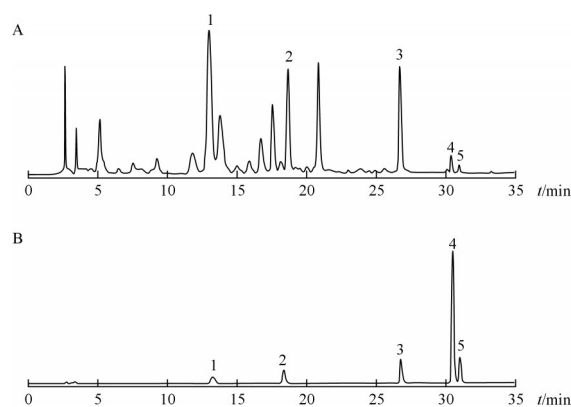


图 3 HPLC 色谱图

Figure 3. HPLC chromatogram

注: A. 供试品溶液; B. 混合对照品溶液; 1. 金丝桃苷; 2. 槲皮苷; 3. 槲皮素; 4. 山柰酚; 5. 异鼠李素。

定和定量分析烈香杜鹃药材中的金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚和异鼠李素 5 种黄酮类成分。

2.3.5 线性关系考察

精密吸取“2.3.1”项下混合对照品溶液 1、2、5、10、15、20 μL, 按“2.3.3”项下色谱条件进样测定, 以进样量 (X , μg) 为横坐标、峰面积为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线, 并计算回归方程 (表 3)。5 种黄酮类成分在各自线性范围内呈现良好的线性关系, $r \geq 0.996 8$, 满足定量分析要求。

2.3.6 精密度试验

取“2.3.1”项下混合对照品溶液, 按“2.3.3”项下色谱条件连续进样 6 次, 计算得金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素峰面积的 RSD 分别为 1.20%、1.20%、1.30%、1.40%、1.70% ($n=6$), 结果表明仪器精密度良好。

2.3.7 重复性试验

精密称取 6 号烈香杜鹃样品粉末 6 份, 按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液, 并按“2.3.3”项下色谱条件进样测定, 计算得上述 5 种黄酮类成分的平均含量为 10.110 3、5.773 7、1.856 7、0.165 0、0.052 3 mg/g, RSD 分别为 1.90%、1.60%、1.70%、1.00%、2.30% ($n=6$), 结果表明该方法重复性良好。

2.3.8 稳定性试验

精密称取 6 号烈香杜鹃样品粉末 6 份, 按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液, 并按“2.3.3”项下色谱条件分别于室温放置 0、4、7、10、15、20 h 后进样测定, 计算得上述 5 种黄酮类成分峰面

表3 5种黄酮类成分的线性关系考察结果
Table 3. Linear relationship investigation results of 5 flavonoid components

化合物	回归方程	<i>r</i>	线性范围 (μg)
金丝桃苷	$Y=1.00\times 10^6X + 12.948$	0.996 8	0.141 6–0.283 2
槲皮苷	$Y=7.20\times 10^5X + 1.0628$	0.998 6	0.184 8–0.369 6
槲皮素	$Y=2.00\times 10^6X - 9.4249$	0.999 6	0.217 2–0.434 4
山柰酚	$Y=4.00\times 10^6X - 14.550$	0.999 9	0.206 4–0.412 8
异鼠李素	$Y=1.00\times 10^6X + 3.4804$	0.999 8	0.117 2–0.234 4

积的RSD分别为1.10%、1.91%、1.40%、2.13%、2.01% ($n=6$)，结果表明供试品溶液在20 h内稳定性良好。

2.3.9 加样回收率试验

精密称取6号烈香杜鹃样品粉末6份，每份约200 mg，精密称定，分别精密加入一定量的混合对照品溶液，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，并按“2.3.3”项下色谱条件进样测定，计算得上述5种黄酮类成分的平均加样回收率分别为100.0%、100.42%、100.20%、98.53%、100.0%，RSD分别为0.55%、0.22%、0.28%、0.29%、0.71% ($n=6$)，结果表明该方法准确度良好。

2.3.10 样品的含量测定

取11批不同产地烈香杜鹃样品粉末各1 g，精密称定，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，并按“2.3.3”项下色谱条件进样20 μL，将得到的峰面积代入线性方程，计算11批不同产地烈香杜鹃中5种黄酮的含量，结果见表4。金丝桃苷含量为7.63~16.96 mg/g (CV=24.6%)，槲皮苷为3.66~13.03 mg/g (CV=34.3%)，槲皮素为1.31~2.78 mg/g (CV=22.4%)，山柰酚为0.10~0.26 mg/g (CV=27.5%)，异鼠李素为0.035~0.124 mg/g (CV=39.7%)。其中异鼠李素和槲皮苷的产地差异最为显著，提示可能作为潜在标志物。

2.4 烈香杜鹃中5种黄酮类成分的含量特征谱

对11批烈香杜鹃样品中5种黄酮含量进行标准化处理：以样品编号1对应黄酮类成分的含量为基准，将11批样品的绝对含量转换为无量纲相对比值，使所有成分的展示数值统一至相近区间，进而绘制以黄酮类成分为横坐标、相对含量为纵坐标的含量分布曲线(图4)。结果显示，11批烈香杜鹃样品的黄酮含量特征谱呈现典型的共有峰模式，各样品均在金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素5个固定色谱位置呈现

特征响应，表明上述5种黄酮为烈香杜鹃药材的共有成分，可作为其黄酮类成分的特征标志。尽管所有样品均具5个共有特征峰，但不同产地样品的峰形结构与相对峰高存在明显差异。金丝桃苷峰在多数样品中为主要特征峰，其中样品8(化隆青砂山)峰的相对含量为样品1的1.52倍，显著高于其他样品；样品9(西宁群加林场)的槲皮苷峰最为突出，相对含量为样品1的1.92倍；样品1(大通宝库林场)在槲皮素、山柰酚及异鼠李素峰上均呈现较高水平；样品11(互助林川乡)各特征峰普遍较低，特征谱轮廓相对平缓。

综合图谱特征，可将样品的峰型归纳为3类，即高金丝桃苷型、高槲皮苷型与均衡型。值得注意的是，尽管峰高存在地域异质性，所有样品的峰序规律高度保守，统一呈现“金丝桃苷>槲皮苷>槲皮素>山柰酚≈异鼠李素”的共有特征。此共有且稳定的特征谱模式可作为烈香杜鹃黄酮类成分的特征标志，用于质量一致性评价的基准参考；而峰型的差异则为不同产地样品的特征谱比较提供了可视化工具。

2.5 黄酮类成分的相关性分析

采用SPSS 25.0软件进行数据处理与统计分析。计算Pearson相关系数，绘制5种黄酮类成分相关性热图(图5)，以相关系数(*r*)和显著性水平(*P*)判断相关性强弱。参照文献^[13]并结合研究实际，设定相关性判断标准： $|r| \geq 0.8$ 为极强相关， $0.6 \leq |r| < 0.8$ 为强相关， $0.4 \leq |r| < 0.6$ 为中等相关， $|r| < 0.4$ 为弱相关，显著性水平设定为 $\alpha=0.05$ 。

结果表明，烈香杜鹃中5种黄酮类成分的存在明显的群体性规律，可划分为2个相对独立的关联网。山柰酚与异鼠李素呈极显著正相关($r=0.85$, $P<0.001$)，为所有成分对中相关性最强。槲皮素与山柰酚($r=0.72$, $P<0.05$)、槲皮素与异鼠李素($r=0.62$, $P<0.05$)亦呈显

表 4 烈香杜鹃中 5 种黄酮类成分的含量 (mg/g, n=3)

Table 4. Contents of 5 flavonoids in *Rhododendron anthopogonoides* (mg/g, n=3)

样品编号	金丝桃苷	槲皮苷	槲皮素	山柰酚	异鼠李素
1	11.152 4	6.774 9	2.784 6	0.260 9	0.123 7
2	11.723 6	7.487 4	2.181 9	0.139 9	0.066 5
3	10.841 7	5.316 6	1.311 5	0.119 1	0.051 0
4	10.288 8	6.787 6	2.137 9	0.139 8	0.043 4
5	11.554 2	6.721 6	2.224 5	0.169 1	0.062 3
6	10.110 3	5.773 7	1.856 7	0.165 0	0.052 3
7	8.500 7	4.893 2	1.482 2	0.178 9	0.073 7
8	16.959 6	6.285 5	1.847 6	0.144 2	0.070 5
9	11.983 8	13.033 5	2.128 1	0.211 9	0.110 3
10	8.669 9	7.670 1	2.129 5	0.206 1	0.059 7
11	7.634 9	3.661 0	1.511 6	0.102 2	0.035 2

著正相关。金丝桃苷与槲皮苷之间呈正相关趋势 ($r = 0.30$), 但未达到显著性水平 ($P > 0.05$)。槲皮苷与槲皮素 ($r = 0.47$)、槲皮苷与山柰酚 ($r = 0.51$)、槲皮苷与异鼠李素 ($r = 0.60$) 虽呈中等程度的正相关, 但均未达统计学显著性。金丝桃苷与槲皮素 ($r = 0.22$)、金丝桃苷与山柰酚 ($r =$

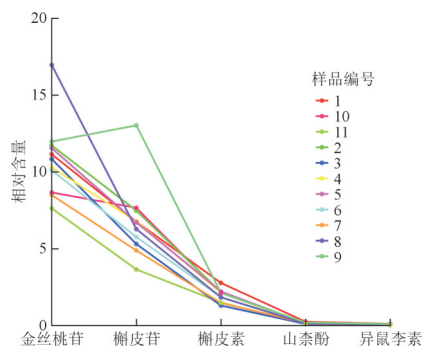


图 4 烈香杜鹃中 5 种黄酮类成分的含量特征谱
Figure 4. Content characteristic spectrum of 5 flavonoids in *Rhododendron anthopogonoides*

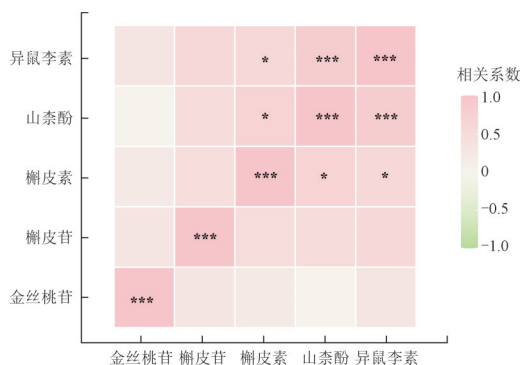


图 5 烈香杜鹃中 5 种黄酮类成分含量的相关性热图
Figure 5. Correlation heatmap of the contents of 5 flavonoids in *Rhododendron anthopogonoides*

注: 颜色深浅代表相关性强弱, 粉色为正相关, 绿色为负相关;
* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$ 。

0.03)、金丝桃苷与异鼠李素 ($r = 0.32$) 的相关性均较弱。

2.6 PCA

为综合评价 11 批不同产地烈香杜鹃样品的质量差异, 以 5 种黄酮类成分的含量为变量, 采用 SPSS 25.0 软件进行统计分析。分析前, 对原始数据进行 Z-score 标准化处理, 以消除量纲与数量级差异的影响。以特征根 > 1 为标准提取主成分, 共提取 2 个主成分。第 1 主成分 (PC1) 特征根为 3.035, 方差贡献率 60.698%; 第 2 主成分 (PC2) 特征根为 1.007, 方差贡献率 20.140%, 累计方差贡献率为 80.838%^[14]。各变量对主成分的贡献程度通过主成分因子负荷矩阵 (表 5) 解释。因子负荷绝对值越大, 表明该变量对对应主成分的贡献越大。结果表明, PC1 在异鼠李素 (0.307)、山柰酚 (0.289)、槲皮素 (0.269) 上具有较高正载荷, 可解释为“黄酮醇类综合因子”, 反映三者协同变异特征; PC2 在金丝桃苷 (0.887) 上具有极高正载荷, 可解释为“金丝桃苷特异因子”, 表明金丝桃苷的变异规律独立于其他黄酮成分, 在质量评价中具有独特价值。

为直观展示 11 批不同产地烈香杜鹃样品的分布特征及质量差异, 以 PC1 为横坐标、第

表 5 主成分的因子负荷

Table 5. Load factor of principal components

成分	主成分 1	主成分 2
金丝桃苷	0.129	0.887
槲皮苷	0.250	0.151
槲皮素	0.269	-0.169
山柰酚	0.289	-0.393
异鼠李素	0.307	0.021

2PC2为纵坐标绘制主成分得分图(图6),样品点间距离反映黄酮成分综合特征的差异程度。依据综合得分(F)将11批样品划分为3组:高含量组($F > 0.7$)、中含量组($-0.9 \leq F \leq 0.3$)和低含量组($F < -1.0$)。该分组基于数据天然分布特征(F 值 $-2.48 \sim 2.11$),自然形成3个梯队,具备方法学合理性。高含量组(样品9、1、8)聚集于PC1正轴及PC2正轴区域,低含量组(样品3、11)分布于PC1负轴远端。载荷的正负仅表示相关方向,不影响金丝桃苷和槲皮苷作为关键指标的地位。该图直观印证了PCA的有效性,表明金丝桃苷和槲皮苷在本研究样品中具有较高的区分度。需要说明的是,高含量组($n=3$)和中含量组($n=6$)满足样本量要求,图中以95%置信椭圆标示其分布范围;低含量组($n=2$)样本量不足,未绘制椭圆,仅以颜色标注。

此外,同属高含量组的样品8在PC2维度上与样品1、9存在一定距离。结合表4分析,样

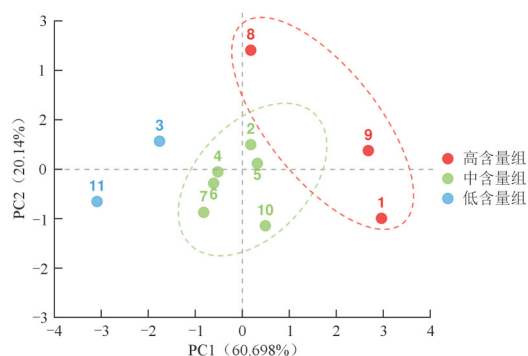


图6 烈香杜鹃中黄酮类成分含量的PCA得分图
Figure 6. PCA score plot of flavonoid content in *Rhododendron anthopogonoides*

表6 样品主成分得分及5种黄酮类成分的综合含量排序

Table 6. Principal component scores and comprehensive content ranking of 5 flavonoids

样品编号	F ₁	F ₂	F	排序
1	2.96	-0.99	1.98	2
2	0.18	0.50	0.26	5
3	-1.76	0.57	-1.18	10
4	-0.52	-0.05	-0.40	7
5	0.32	0.12	0.27	4
6	-0.61	-0.28	-0.53	8
7	-0.82	-0.87	-0.83	9
8	0.18	2.41	0.73	3
9	2.68	0.38	2.11	1
10	0.49	-1.14	0.08	6
11	-3.09	-0.65	-2.48	11

品8的金丝桃苷含量(16.96 mg/g)显著高于样品1(11.15 mg/g)和样品9(11.98 mg/g),而样品1的槲皮素(2.78 mg/g)、山柰酚(0.26 mg/g)和异鼠李素(0.12 mg/g)含量均处于较高水平,样品9的槲皮苷含量(13.03 mg/g)为所有样品中最高,导致其在PC2上得分存在差异。这体现了黄酮成分谱特征是多种成分共同作用的结果:金丝桃苷为PC2主导因子,样品在PC2上的分布主要受其影响;而样品在PC1上的分布受槲皮素、山柰酚、异鼠李素等成分共同作用。因此,需结合多主成分综合判断样品质量。

根据PCA结果,采用以下公式^[15-16]计算11批样品的各主成分得分及综合得分,结果见表6。

$$F = \left(\frac{\lambda_1}{\sum \lambda} \right) \cdot F_1 + \left(\frac{\lambda_2}{\sum \lambda} \right) \cdot F_2$$

式中 λ_1 、 λ_2 分别为第1、第2主成分的特征根, F_1 、 F_2 分别为各样品的主成分得分。

5种黄酮成分综合含量排序结果显示,样品9(西宁群加林场)综合得分最高($F = 2.11$),样品1(大通宝库林场)次之($F = 1.98$),样品11(互助林川乡)综合得分最低($F = -2.48$)。需要说明的是,综合得分仅反映黄酮类成分的含量特征,药材整体质量评价仍需结合药效学、安全性等数据综合判断。结合含量测定结果与PCA,金丝桃苷和槲皮苷在11批样品中含量较高(均值 > 6.5 mg/g),且在本研究样品中具有较高的产地区分度,建议作为烈香杜鹃质量评价研究的潜在重点关注成分;槲皮素、山柰酚和异鼠李素虽含量较低,但其协同积累特征对产地间质量差异评价具有参考价值,可作为质量评价的补充参考指标。

3 讨论

本研究系统优化了提取溶剂、展开剂及观察波长,建立了烈香杜鹃药材的薄层鉴别方法。在甲醇提取、水饱和正丁醇-乙酸乙酯-甲酸(1:8:1)展开、254 nm和365 nm联合检视条件下,供试品色谱与对照药材一致,斑点清晰,分离度良好。该方法在性状、显微鉴别基础上增加了化学特征识别维度,提升了鉴别的专属性。

水分、总灰分及醇溶性浸出物是药材质量控制的基础指标。在本研究中,11批烈香杜鹃药材的水分和总灰分含量稳定,CV均小于10%,产地间差异较小,可作为基础质量的稳定性评价指标。醇溶性浸出物CV为10.5%,产地间差异约33.5%,提示醇溶性浸出物可能受产地环境影响较大,可作为评价产地间质量差异的潜在指标,但其具体影响因素有待进一步研究。

黄酮类成分是烈香杜鹃的主要活性物质基础,其含量差异直接反映药材质量。5种黄酮成分的CV为22.4%~39.7%,其中异鼠李素(39.7%)和槲皮苷(34.3%)的产地差异最为显著,提示这两种成分对环境因子响应敏感,具有产地间质量差异评价的潜在价值。相关性分析显示,槲皮素、山柰酚与异鼠李素三者呈显著或极显著正相关($r=0.62\sim 0.85$),提示三者可能存在代谢上的关联,或受相似环境因子的协同调控,但其生物合成层面的因果关系有待进一步研究证实。相比之下,金丝桃苷与槲皮苷虽为正相关($r=0.30$),但与其他成分关联松散。

基于5种黄酮成分构建的特征谱呈现一致的峰序规律(金丝桃苷>槲皮苷>槲皮素>山柰酚~异鼠李素),可作为烈香杜鹃药材的化学特征标志。根据特征谱的峰形差异,可进一步归纳为高金丝桃苷型(样品8)、高槲皮苷型(样品9)和均衡型(样品1、3、5)3种模式。值得注意的是,PCA综合得分排序显示,高含量组(样品9、1、8)包含了上述3种模式,表明该组样品虽含量水平较高,但成分组成特征各异;而均衡型中既有高含量组(样品1)也有低含量组(样品3),说明峰形特征与含量水平相对独立。结合上述特征谱和峰形分类,可为不同产地烈香杜鹃药材的快速比较提供可视化参考。

参考文献

- 1 周吉卓玛,李来明,王晓玲,等.藏药烈香杜鹃化学成分、药理作用及临床应用研究进展[J].中医药导报,2025,31(8):100-107. [Zhouji ZM, Li LM, Wang XL, et al. Research advances on chemical constituents, pharmacological effects, and clinical applications of Liexiang Dujuan (*Rhododendron anthopogonoides* Maxim.) in Tibetan medicine[J]. Guiding Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2025, 31(8): 100-107.] DOI:10.13862/j.cn43-1446/r.2025.08.016.
- 2 周莹莹,刘翔,朱可欣,等.基于多指标结合化学计量学的多基源藏药烈香杜鹃质量评价分析[J].中国野生植物资源,2024,43(3):1-8. [Zhou YY, Liu X, Zhu KX, et al. Quality evaluation and analysis of multi-base source of Tibetan medicine Flos Rhododendri Anthopogonoidi based on multi-index combined chemometrics[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2024, 43(3): 1-8.] DOI:10.3969/j.issn.1006-9690.2024.03.001.
- 3 卫生部药品标准.藏药第一册[S].1995:211.
- 4 冀旭,葛利吉,戎浩,等.藏药烈香杜鹃化学成分及药理作用研究进展[J].广西科学,2022,29(5):940-948. [Ji X, Ge LJ, Rong H, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of Tibetan medicine *Rhododendron anthopogonoides* Maxim.[J]. Guangxi Sciences, 2022, 29(5): 940-948.] DOI:10.13656/j.cnki.gkx.20221116.015.
- 5 曹盼,张樱山,魏学明,等.不同产地烈香杜鹃的质量评价[J].中成药,2022,44(1):306-309. [Cao P, Zhang YS, Wei XM, et al. Quality evaluation of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. from different geographical origins[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2022, 44(1):306-309.] DOI:10.3969/j.issn.1001-1528.2022.01.059.
- 6 沈逸鸿,苟晓玲,熊双凤,等.基于UPLC-Q-TOF-MS技术的烈香杜鹃化学成分分析研究[J].成都中医药大学学报,2025,48(1):13-19. [Shen YH, Gou XL, Xiong SF, et al. Analysis of the chemical composition of *Rhododendri Anthopogonoidi* Flos based on UPLC-Q-TOF-MS technique[J]. Journal of Chengdu University of TCM, 2025, 48(1): 13-19.] DOI:10.13593/j.cnki.51-1501/r.2025.01.003.
- 7 曹盼,魏学明,王秉鹏,等.藏药烈香杜鹃质量标准提高研究[J].甘肃中医药大学学报,2022,39(04):23-27. [Cao P, Wei XM, Wang BP, et al. Quality standard improvement of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim of Tibetan medicine[J]. Journal of Gansu University of Chinese Medicine, 2022, 39(4):23-27.] DOI:10.16841/j.issn1003-8450.2022.04.05.
- 8 李明珠.烈香杜鹃质量标准提高研究[D].兰州:兰州大学,2015. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=RM9JFOVnTL9NycePK0aPQBRcKqU5v779Lvo6YU3VOzjJgSqaOk-F3mrXliUhOkF7vm_0wldtF_LWdaTj_w31YcXFo4sXL9QgXp7BRpJStqrutKFV_NhGPbZgt2-S5gr-8WhpQ-MhV18-GxN2RUsex5ySTj_Cdde1kzMEjKv18zqZpd-FdT9t0gtgFea_&uniplatform=NZKPT&language=CHS.
- 9 李明珠,宋平顺,赵建邦.HPLC测定烈香杜鹃中6种黄酮成分的含量及主成分分析[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(8):81-85. [Li MZ, Song PS, Zhao JB, et al. Determination of content of six flavonoids in *Rhododendron anthopogonoides* by HPLC and principal

- component analysis[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2015, 21(8): 81–85.] DOI:10.13422/j.cnki.syfjx.2015080081.
- 10 肖远灿, 胡风祖, 杜玉枝, 等. HPLC法测定藏药烈香杜鹃不同部位7个黄酮类成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(8): 1325–1330. [Xiao YC, Hu FZ, Du YZ, et al. Determination of seven flavones in different parts of Tibetan medicine *Rhododendron anthopogonoides* by HPLC[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2018, 38(8): 1325–1330.] DOI:10.16155/j.0254–1793.2018.08.06.
- 11 彭瑶, 曾嵘, 吴尚洁, 等. 一测多评法测定藏族药烈香杜鹃中5种黄酮类成分的含量[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(9): 2229–2236. [Peng Y, Zeng R, Wu SH, et al. Content determination of five flavonoids in Tibetan medicine *Rhododendron anthopogonoides* by quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS) [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(9): 2229–2236.] DOI:10.19540/j.cnki.cjmm.20210129.302.
- 12 中国药典 2025 年版 . 四部 [S]. 2025: 101–103, 164–165, 307, 309.
- 13 胡桂霞, 曹美萍, 徐苗, 等. 多元统计分析综合评价松江大米的食味营养品质[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 61–68. [Hu GX, Cao MP, Xu M, et al. Multivariate statistical analysis and comprehensive evaluation of taste and nutritional quality of Songjiang rice[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 61–68.] DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11–5956/ts.20251104005.
- 14 林嘉敏, 梁锦晖, 李红艳, 等. 谷精草无机元素分析及其指纹图谱研究[J]. 亚太传统医药, 2025, 21(12): 39–45. [Lin JM, Liang JH, Li HY, et al. Analysis of inorganic elements and establishment of fingerprint of *Eriocauli Flos*[J]. Asia–Pacific Traditional Medicine, 2025, 21(12): 39–45.] <https://d.wanfangdata.com.cn/periodical/CiBQZXJpb2RpY2FsQ0hJU29scjkyMDI2MDYwMjE2MjUxORIPeXRjdHl5MjAyNTEyMDA3GghwdmVhcHVwbG%3D%3D>.
- 15 李莹莹, 邹颖, 高媛媛, 等. 基于主成分分析的荔枝罐藏品种筛选与品质评价[J]. 热带作物学报, 47(5): 1173–1183. [Li YY, Zhou Y, Gao YY, et al. Screening and quality evaluation of Lychee Canning varieties based on principal component analysis[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 1–47(5): 1173–1183.] https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=R4S5WDEiKetLz_6U00bAw65jhZCpfxJH p8rbmdkPxmgLN60BnTyd0HCDYVXJvUfwdxh0fnBpGWmFEoUc-3KpuwKtsYhkMIXPnGIHLTWZWD832_CPlgrP8rFaSiVj9BAMP P4d-0Jnb9n1YBeTjkh55SOIbfX5zU0xCHcOD5JxqiAfJ5eEq3ng==&uniplatform=NZKPT&language=CHS.
- 16 张凯凯, 蒋紫薇, 胡荣斌, 等. 基于主成分分析法和熵权TOPSIS法的黔西地区青贮玉米品种综合评价[J]. 中国饲料, 2026, (1): 157–165. [Zhang KK, Jiang ZW, Hu RB, et al. Comprehensive evaluation of silage maize varieties in Qianxi region based on principal component analysis and entropy weighted TOPSIS method[J]. China Feed, 2026, (1): 157–165.] DOI:10.15906/j.cnki.cn11–2975/s.2024090010–12.

收稿日期: 2026 年 04 月 01 日 修回日期: 2026 年 05 月 14 日
 本文编辑: 周璐敏 洗静怡