

Contents Determination of Rare Earth Elements in *Gastrodia elata* by ICP-MS with Microwave Digestion

Jiahua Peng¹, Ronglu Bi², Baoqin Yang², Jianxiang Liu², Xianlun Yu¹, Xiangyi Liu^{2*}

¹Zhaotong Tianma Research Institute, Zhaotong Yunnan

²Southwest Forestry University, Kunming Yunnan

Email: 375766425@qq.com, *liuxy11@126.com

Received: May 31st, 2018; accepted: Jun. 14th, 2018; published: Jun. 22nd, 2018

Abstract

In this study, 24 samples of *Gastrodia elata* in different regions were used as experimental materials. 14 kinds of rare earth elements, content were determined of 24 *Gastrodia elata* samples in different origins by ICP-MS with microwave digestion. The results showed that the contents of 4 kinds of rare earth elements content were relatively high, *i.e.* cerium (Ce) 268.1 µg/kg, lanthanum (La) 268.7 µg/kg, neodymium (Nd) 133.6 µg/kg, praseodymium (Pr) 39.34 µg/kg. And the other elements content are relatively low. After clustering analysis of 14 kinds of rare earth elements of 24 *Gastrodia elata* samples, cluster analysis can make a good distinction between Zhaotong *Gastrodia elata* and non-Zhaotong *Gastrodia elata*. So the samples were divided into three categories, the first is Zhaotong *Gastrodia elata*, the second and third are non-Zhaotong *Gastrodia elata*. Therefore, the determination of rare earth elements of *Gastrodia elata* can provide theoretical basis for the establishment of quality evaluation system of *Gastrodia elata* and the identification of Zhaotong *Gastrodia elata* between non-Zhaotong *Gastrodia elata*.

Keywords

Microwave Digestion, ICP-MS, *Gastrodia elata*, Rare Earth Elements, Cluster Analysis

微波消解ICP-MS测定天麻中的稀土元素

彭佳华¹, 毕荣璐², 杨宝钦², 刘建祥², 余显伦¹, 刘祥义^{2*}

¹昭通市天麻研究院, 云南 昭通

²西南林业大学, 云南 昆明

Email: 375766425@qq.com, *liuxy11@126.com

*通讯作者。

收稿日期：2018年5月31日；录用日期：2018年6月14日；发布日期：2018年6月22日

摘要

本研究以24个不同产地天麻为样品，运用微波消解结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定不同天麻中的14种稀土元素。结果表明，天麻中4种元素含量较高，分别是铈(Ce) 268.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、镧(La) 268.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、钕(Nd) 133.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、镨(Pr) 39.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其它元素含量都比较低；对24个天麻样品中的14种稀土元素聚类分析后，可以明显区分开昭通天麻和非昭通天麻，第一类为昭通天麻，第二类和第三类为非昭通天麻。故可通过天麻中稀土元素的测定，为建立天麻质量评价体系及鉴别昭通天麻与非昭通天麻提供理论依据。

关键词

微波消解，ICP-MS，天麻，稀土元素，聚类分析

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天麻(*Gastrodia elata* Blum)，又有赤箭、定风草、独摇芝等31个别名[1]，是兰科植物的干燥块茎。主治头痛眩晕、肢体麻木、癫痫抽搐等症[2]。主产于云南、四川、贵州、陕西、安徽、河南等地[3]。天麻的化学成分除了酚类化合物、多糖类化合物、苷类、甾类、有机酸类外还含有维生素A及微量元素及稀土元素[4]。

目前对天麻的药理作用研究主要集中在天麻的化学成分中，而对天麻中稀土元素的研究甚少。多数研究表明，适宜浓度稀土元素对植物生根、生长、产量和品质等具有促进作用[5]。植物中的稀土含量因植物种类不同而有很大差别，同时也受地理环境和土壤类型等因素影响。稀土元素在多种植物中的含量约为4~168 $\mu\text{g}/\text{g}$ [6] [7] [8]。此外稀土元素和人体健康密切相关，稀土元素及其化合物能抑制肿瘤细胞恶化，降低肿瘤发病率[9] [10] [11]。本试验采用微波消解、ICP-MS方法测定了24个不同产地天麻中的稀土元素。然后通过聚类分析，对不同产地天麻中的稀土元素含量进行了比较、分析、讨论。研究结果不仅能为天麻栽培打下基础，而且能为进一步研究其有效成分的生物活性提供基础，进而为全面深入研究天麻药用成分提供可靠的理论和相关技术，同时对昭通天麻的鉴定和品质判别，具有一定的指导意义和应用价值。

2. 材料与方法

2.1. 材料仪器与试剂

天麻样品及采集地见表1。其中广西，安徽和湖南的天麻样品购自药材市场，其余均由刘祥义教授课题组采集并鉴定。

X Series (X7)电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔公司)，带半导体制冷装置、等离子体屏蔽技术、Elga-PURELAB Ultra Analytic超纯水系统和MDS-6型微波消解萃取仪；微波样品消解系统(上海新

仪微波化学科技有限公司); 纯水制备系统: 英国 ELGA Lab Water 公司 LZ613 型纯水机; 超纯水制备系统: 英国 ELGA Lab Water 公司 ULTRA AN MK2 型超纯水机。

硝酸(优级纯), 广州化学试剂厂; 过氧化氢(优级纯), 广州化学试剂厂。

稀土元素(包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu)标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心): 唯一标识: 11,837; 定值日期: 2015 年 8 月; 标准值: 100.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$; 相对扩展不确定度(包含因子 2): 1.4%; 介质: $\text{C}(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$; GSB 04-1789-2004。

2.2. 仪器工作参数

微波消解系统工作条件和电感耦合等离子体质谱仪的工作参数见表 2。

2.3. 方法

2.3.1. 样品处理

鲜天麻洗净, 蒸熟后陶瓷刀切片, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干, 用研钵研细后过 60 目尼龙筛。称取 0.3 g 的天麻样品于微波消解罐内, 加优级纯浓硝酸 5 ml, 同时加入 1.5 ml 优级纯过氧化氢, 加盖, 放置过夜; 然后将按照表 2 的步骤进行微波消解, 置于通风厨中冷却至室温, 将试料消化液转入 25 mL 容量瓶中, 用超纯水多次洗涤消解内罐, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用; 随同样品进行空白试验。本实验所用仪器均用 18.2 M Ω 去离子水清洗。

2.3.2. 标准曲线和检出限

以 5% (v/v) HNO_3 逐步将混合标准溶液 10 mg/L 稀释成 0、1.0、2.0、5.0 mg/L 的标准系列。依次上机测定, 采用内标法定量, 仪器自动完成校正曲线, 测定样品液时, 仪器根据校正曲线自动给出各元素的含量值。并在试验条件下, 平行制备 10 份样品空白溶液, 计算出仪器检出限和方法检出限, 结果见表 3。

Table 1. Collecting places of *Gastrodia elata* samples

表 1. 天麻样品及采集地

样品编号	样品采集地	样品编号	样品采集地	样品编号	样品采集地	样品编号	样品采集地
1	丽江 1	7	彝良县 6	13	贵州省 1	19	陕西省 2
2	彝良县 1	8	彝良县 7	14	绥江县 2	20	陕西省 3
3	彝良县 2	9	大关县 1	15	湖南省 1	21	楚雄市 1
4	彝良县 3	10	绥江县 1	16	广西 1	22	镇雄县 1
5	彝良县 4	11	昭通市 1	17	陕西省 1	23	贵州省 2
6	彝良县 5	12	彝良县 8	18	安徽省 1	24	镇雄县 2

Table 2. Microwave digesting conditions

表 2. 微波消解参考条件

步骤	压强(MPa)	时间(min)	温度($^{\circ}\text{C}$)
1	0.3	3	220
2	0.5	2	220
3	1.0	2	220
4	1.5	6	220
5	2.0	2	220

Table 3. The instrument detection limit and method limit of rare earth elements instrument
表 3. 稀土元素仪器检出限和方法检出限

编号	元素	M/Z	相关系数 r	仪器检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	镧(La)	139	0.999957	0.0833	1.6670
2	铈(Ce)	140	0.999927	0.1667	2.9170
3	镨(Pr)	141	0.999954	0.0000	0.0833
4	钕(Nd)	146	0.999892	0.1667	1.0830
5	钐(Sm)	147	0.999885	0.0833	0.6567
6	铕(Eu)	153	0.999849	0.1667	0.1667
7	钆(Gd)	157	0.999971	0.3333	0.4167
8	铽(Tb)	159	0.999959	0.1667	0.1820
9	镝(Dy)	163	0.999994	0.0833	0.3333
10	钬(Ho)	165	0.999995	0.0000	0.0167
11	铒(Er)	166	0.999878	0.0083	0.0333
12	铥(Tm)	169	0.999948	0.0000	0.0833
13	镱(Yb)	172	0.999949	0.1667	0.1667
14	镱(Lu)	175	0.999893	0.0000	0.0333

3. 结果与分析

3.1. 不同产地天麻中稀土元素含量

用 ICP-MS 法对 24 个不同产地的天麻样品中的 14 种稀土元素进行了测定, 测定结果见表 4。

3.2. 不同产地天麻中各稀土元素含量折线图

为了更好的比较不同产地天麻中各稀土元素的含量高低, 通过 Excel 做出 14 种元素折线图。

由图 1 可以看出, 含量最多的元素是铈(Ce)元素最高 268.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 第二是镧(La)元素 268.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 第三是钕(Nd)元素 133.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 第四是镨(Pr)元素 39.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.3. 不同产地天麻稀土元素含量聚类分析

根据 24 个不同产地天麻中 14 种稀土元素检测数据, 运用 STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, (简称 SAS) SAS9.3 软件对数据进行聚类分析。调用 CLUSTER (类平均法), CENTROID (重心法)、COMOLETE (最大距离法)、WARD (沃尔德法)等。

由图 2 可以看出, 第一类: 包括 2 (彝良 1)、11 (昭通 1)、3 (彝良 2)、4 (彝良 3)、22 (镇雄 1)、24 (镇雄 2)、7 (彝良 6)、9 (大关 1)、5 (彝良 4)、8 (彝良 7)、12 (彝良 8)、6 (彝良 5)、10 (绥江 1)、14 (绥江 2)、21 (楚雄 1), 十五个样品; 第二类: 包括 13 (贵州 1)、23 (贵州 2)、20 (陕西 2)、16 (广西 1)、17 (陕西 1)、19 (陕西 2)、15 (湖南 1)、18 (安徽 1), 八个样品。第三类: 仅包括 1 (丽江 1), 一个样品。

4. 结论与讨论

4.1. 结论

本实验对 14 个昭通天麻和 10 个非昭通天麻中稀土元素的含量进行了测定, 并对结果进行了聚类分析。结果表明, 天麻中含量最高的是铈(Ce)元素, 第二是镧(La)元素, 第三是钕(Nd)元素, 第四是镨(Pr)元素, 其它元素含量都比较低。

Table 4. The content of rare earth elements of *Gastrodia elata* samples in different regions
表 4. 不同产地天麻品中稀土元素的含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)

测定元素	不同产地的天麻标号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
镧(La)	154.20	92.110	92.320	19.180	40.720	61.540	43.790	42.390	53.250	41.290	129.00	33.590
铈(Ce)	148.40	168.10	172.90	50.610	74.850	108.00	92.860	91.640	84.260	78.160	222.10	61.170
镨(Pr)	16.220	7.7580	4.0990	4.3360	3.3380	3.5370	5.1130	3.0220	7.1820	5.1720	7.8800	2.5490
钕(Nd)	52.860	26.380	7.2150	16.930	8.6780	9.5430	18.310	8.5760	25.030	16.750	18.800	7.1240
钐(Sm)	8.0690	5.5530	1.3120	4.3360	1.8360	1.8100	3.9590	1.6340	4.5810	2.2990	3.6940	1.2420
铕(Eu)	17.130	4.9000	1.5580	1.8340	1.3350	1.3980	2.4740	1.2250	2.2900	2.5450	2.4620	0.5882
钆(Gd)	11.940	6.5330	3.6890	4.5030	2.5030	2.6320	5.1960	2.3690	5.0720	3.2840	4.6790	1.5680
铽(Tb)	1.3110	0.8166	0.2460	0.5837	0.0001	0.2468	0.5773	0.2450	0.4908	0.3284	0.5746	0.1961
镝(Dy)	5.1870	2.7760	0.9838	2.7520	1.4180	1.1520	3.5460	1.1440	2.7750	1.8880	2.6270	0.9804
钬(Ho)	0.9057	0.4900	0.1640	0.4169	0.1669	0.2468	0.5773	0.1634	0.4081	0.3284	0.4925	0.1307
铒(Er)	2.5520	1.5520	0.7379	1.3340	0.7510	0.6581	1.3200	0.6534	1.1450	0.7389	1.2310	0.5882
铥(Tm)	0.2470	0.1633	0.0812	0.0834	0.0834	0.0001	0.1649	0.0817	0.1636	0.0821	0.1642	0.0654
镱(Yb)	1.3170	0.7350	0.3280	0.8338	0.4172	0.4936	1.0720	0.3267	0.7362	0.3284	1.0670	0.1961
镱(Lu)	0.1647	0.1633	0.0812	0.1668	0.0001	0.0823	0.1649	0.0001	0.1636	0.0821	0.0821	0.0654
测定元素	不同产地的天麻标号											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
镧(La)	131.50	8.1540	268.70	99.690	89.880	232.90	76.110	85.360	134.40	19.050	112.50	22.080
铈(Ce)	172.10	24.540	268.10	188.60	126.00	336.40	132.10	71.080	107.60	45.500	133.60	53.330
镨(Pr)	20.740	1.2480	40.810	21.150	20.450	39.340	18.140	13.540	12.670	3.3280	18.860	4.3000
钕(Nd)	68.410	3.4110	134.40	75.960	80.070	133.60	73.310	48.710	35.510	11.640	57.560	1.5710
钐(Sm)	10.580	0.6656	21.440	15.660	19.460	22.560	16.820	11.230	5.4180	3.6600	8.5280	3.2250
铕(Eu)	3.8000	0.5824	5.2360	3.9980	6.0700	6.0340	5.8550	3.7150	2.6670	0.6655	2.6420	0.8269
钆(Gd)	11.320	0.5824	22.610	15.070	19.870	19.920	18.720	10.150	7.5860	3.4940	10.990	2.8940
铽(Tb)	1.1570	0.0001	2.4930	2.0820	2.6610	2.3140	2.7210	1.6510	1.1670	0.4991	1.3120	0.4134
镝(Dy)	7.5180	0.4992	12.880	10.910	16.130	10.580	15.830	8.0900	4.7510	2.1630	7.0520	2.2320
钬(Ho)	1.2390	0.0832	2.4930	2.1650	2.9100	1.7360	2.8040	1.5690	0.9169	0.2496	1.2300	0.4134
铒(Er)	3.7180	0.3328	6.8980	5.2470	8.4810	4.7110	8.1640	3.7980	2.2510	1.0810	3.4440	1.3230
铥(Tm)	0.3305	0.0001	0.6649	0.6663	0.9146	0.4959	0.9071	0.3302	0.1667	0.1664	0.4100	0.1654
镱(Yb)	2.5610	0.2496	5.0700	4.1640	4.6540	3.0580	4.5350	2.3120	0.0001	0.4991	2.4600	0.8269
镱(Lu)	0.3305	0.0001	0.5818	0.5830	0.7483	0.4133	0.4948	0.2477	0.1667	0.0832	0.2460	0.1654

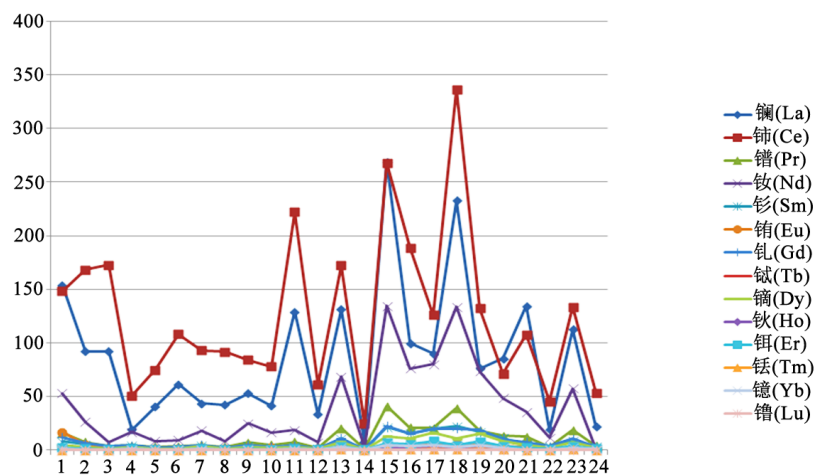


Figure 1. The line chart of rare earth elements in *Gastrodia elata*

图 1. 天麻稀土元素含量折线图

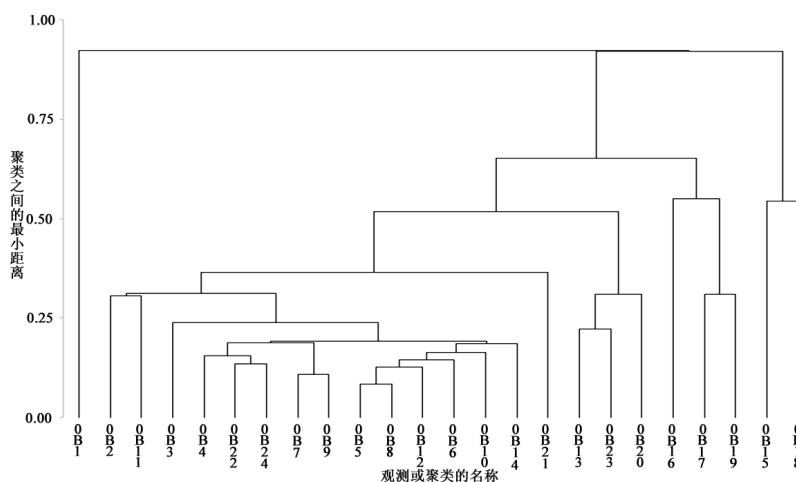


Figure 2. Cluster analysis of rare elements in *Gastrodia elata*

图 2. 天麻稀土元素聚类分析图

通过聚类分析结果可以看出，第一类包括十五个样品，14 个是昭通境内的样品，1 个楚雄样品；第二类包括 8 个样品都是非昭通境内样品；第三类仅包括 1 个样品是丽江样品。

4.2. 讨论

La 和 Ce 元素在天麻中的含量最高，许多研究表明，La 和 Ce 元素对植物的生理生长具有重要作用，特别是对植物的根系和光合作用影响较大[12]。而天麻生长发育过程中的主要营养由蜜环菌提供，所以 La 和 Ce 元素对天麻的生理生长的作用需进一步研究和探讨。

Pr 和 Nd 元素在天麻中也有较高含量。研究表明，低浓度的 Pr 和 Nd 促进植物根系的活力，提高根系对营养元素的吸收能力[13]。天麻球茎生长过程中对营养元素的吸收是否与 Pr 和 Nd 的浓度存在着一定的联系是有待解决的问题。稀土元素 Pr 和 Nd 对灵芝多糖的诱导效果最好，而稀土元素 Nd、La 和 Ce 对灵芝三萜诱导效果最好[14]。由此可推论，天麻中适当浓度的 Ce、Pr 和 Nd 将能促进天麻胞外多糖、胞内多糖的合成，Pr 可能对天麻活性物质积累特异诱导起重要作用，但结论有待验证。

通过本次测量结果的聚类分析，能明显区分开昭通天麻与非昭通天麻，虽然楚雄天麻和昭通天麻是

同时在第一类内，但是，从聚类图中明显能看出楚雄天麻是最后与昭通天麻聚类在一起的。如果样本量增加或者划分更多类，那么楚雄样可以完全与昭通样区分开。故，可通过更多天麻样品中稀土元素的测定，建立天麻稀土元素评价体系及鉴别昭通天麻。

参考文献

- [1] 蔡永敏. 中药药名辞典[M]. 第1版. 北京: 中国中医药出版社出版, 1996: 47.
- [2] Hsieh, C.-L., Tang, N.-Y., Chiang, S.Y., *et al.* (1999) Anticonvulsive and Free Radical Scavenging Action of Two Herbs, *Uncaria rhyneophylla* (Miq) Jack and *Gastrodia elata* Bl, in Kainic Acid-Treated Rats. *Life Sciences*, **65**, 2071-2082. [https://doi.org/10.1016/S0024-3205\(99\)00473-7](https://doi.org/10.1016/S0024-3205(99)00473-7)
- [3] Kim, H.-J., Moon, K.-D., Oh, S.-Y., Kim, S.-P. and Lee, S.-R. (2001) Ether Fraction of Methanol Extracts of *Gastrodia elata*: A Traditional Medicinal Herb, Protects against Kainic Acid-Induced Neuronal Damage in the Mouse Hippocampus. *Neuroscience Letters*, **314**, 65-68. [https://doi.org/10.1016/S0304-3940\(01\)02296-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3940(01)02296-0)
- [4] 王兴文, 方波, 杨廉玺, 等. 昭通野生和栽培天麻中微量元素及氨基酸化学成分研究[J]. 云南中医学院学报, 1994, 17(4): 1-5.
- [5] Xie, Z.B., Zhu, J.G., Chu, H.Y., *et al.* (2002) Effect of Lanthanum on Rice Production, Nutrient Uptake, and Distribution. *Journal of Plant Nutrition*, **25**, 2315-2331. <https://doi.org/10.1081/PLN-120014078>
- [6] 邹邦基, 何雪晖. 植物的营养[M]. 北京: 农业出版社, 1985.
- [7] 吴兆明, 汤锡珂. 稀土元素对植物生理功能的影响见农业中的稀土[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1988: 45-61.
- [8] 刘铮. 微量元素的农业化学[M]. 北京: 农业出版社, 1991: 336-346.
- [9] 肖白, 纪云晶, 崔明珍, 等. 镧、铈对癌细胞恶性增殖及其相关基因表达的影响[J]. 中华预防医学杂志, 1997, 31(4): 228-230.
- [10] 崔明珍, 杨华, 赵素娟, 等. 稀土化合物对 MNNG 致穿梭质粒 pSP189 突变的影响[J]. 卫生毒理学杂志, 1998, 12(3): 138-140.
- [11] 肖白, 崔明珍, 杨华, 等. 有机稀土化合物对 SOS 反应的抑制作用[J]. 癌变、畸变、突变, 1995, 7(1): 42-46.
- [12] Diatloff, E., Smith, F.W. and Asher, C.J. (1995) Rare Earth Elements and Plant Growth I. Effects of Lanthanum and Cerium on Root Elongation of Corn and Mung Bean. *Journal of Plant Nutrition*, **18**, 1963-1976. <https://doi.org/10.1080/01904169509365037>
- [13] Wahid, P.A., Valiathan, M.S., Kamalam, N.V., *et al.* (2000) Effect of Rare Earth Elements on Growth and Nutrition of Coconut Palm and Root Competition for These Elements between the Palm and *Calotropis gigantea*. *Journal of Plant Nutrition*, **23**, 329-338. <https://doi.org/10.1080/01904160009382019>
- [14] 姚强, 高兴喜, 宫志远, 等. 部分稀土元素对灵芝多糖和三萜类物质液体发酵的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 224-227.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjas@hanspub.org