



铁皮石斛中11种金属元素含量的研究

诸燕¹, 苑鹤¹, 李国栋¹, 何伯伟², 张爱莲¹, 斯金平^{1*}

(1. 浙江农林大学 亚热带森林培育国家重点实验室培育基地 天然药物
研究开发中心, 浙江 临安 311300;
2. 浙江省中药材产业协会, 浙江 杭州 310020)

[摘要] 目的:全面了解不同种质、采收年龄以及市场销售的石斛类药材中11种金属含量与变异规律,为铁皮石斛药材质量评价与优质药材培育提供依据。方法:采集浙江人工栽培骨干基地一至三年生铁皮石斛11个种质32个样品,购买市场销售的石斛类药材11个样品;经湿法消化后采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱法(AAS)测定11种金属元素含量。结果:铁皮石斛中钾、钙、镁、锰、锌、铬、铜平均质量分数分别为1 205.23, 766.82, 158.25, 31.06, 4.28, 8.28, 0.97 mg·kg⁻¹, 砷、汞、铅、镉4种重金属元素含量除1个样品镉元素超过限量指标0.07 mg·kg⁻¹外,均在规定的限度范围内;种质与生理年龄对金属元素的积累存在显著的影响。结论:铁皮石斛含有丰富的人体必需金属元素,浙江产的铁皮石斛与市场销售的石斛类药材重金属限量指标整体上是安全的;通过品种选育可望增加人体必需的金属元素含量,降低有害金属元素含量;生理年龄对金属元素的影响与各种元素承担的生理生化作用有关。

[关键词] 铁皮石斛;种质;生理年龄;金属元素

铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo 是我国传统名贵中药材,具有滋阴清热、益胃生津、润肺止咳等功效,常用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热等多种病症^[1]。许多微量元素与药效存在密切关系,而重金属元素含量是衡量中药材质量优劣的重要指标,甚至影响中药的国际形象,其检测与限量已成为影响中药国际贸易中最重要技术壁垒之一,成为制约中药走向国际化、现代化的“瓶颈”,越来越受到关注^[2-7]。浙江是全国最大的铁皮石斛产销区^[8],本研究通过全面采集浙江人工栽培铁皮石斛药材,购买市场销售的石斛类(枫斗)药材,研究不同采收年龄,以及市场销售的石斛药材中11种金属含量与变异规律,为铁皮石斛药材质量鉴别与控制、优质药材培育提供依据。

1 材料与方

1.1 仪器和试剂

ICE 3000 型原子吸收光谱仪 (Thermo Fish 公司); X Series 2 ICP-MS (Thermo Fish 公司); SWB5200 型超声清洗机 (上海必能信超声有限公

司); FA1104 分析天平 (上海天平仪器厂); EH-35A 电热板 (上海伦升科贸有限公司)。浓盐酸,浓硝酸为优级纯。钾、钙、镁标准溶液 2.000 g·L⁻¹ (Merck 公司), 铬、铜、锌、镉、锰混合标准溶液 (SPEX Certi-Prep 公司), 测定时稀释至所需浓度。所有器皿和容器均用 10% 硝酸浸泡 3 d, 使用前用去离子水冲洗干净。

1.2 供试药材

2008 年 11 月至 2009 年 2 月, 采集浙江省人工栽培铁皮石斛 11 个种质一至三年生 (铁皮石斛萌蘖生理年龄) 样品 32 个 (12 号种质无三年生样品), 详见文献 [9]; 购买杭州胡庆余堂、杭州青藏奇珍铁皮枫斗 (药材基原为铁皮石斛) 样品 2 个, 杭州吴山广场、杭州胡庆余堂、杭州青藏奇珍等枫斗 (药材基原为非铁皮石斛) 样品 9 个, 详见文献 [10]。

1.3 铁皮石斛金属含量的测定

1.3.1 样品处理 样品在 60 °C 烘箱中烘干, 粉碎, 过 60 目筛。取各种样品粗粉 0.5 g, 置聚四氟坩埚中, 加 10 mL 消化液 (HCl-HNO₃ 3:1), 置于电热板上, 在通风橱中慢慢加热消解, 温度保持在 150 ~ 250 °C, 直至冒白烟, 消化液呈透明或略带黄色, 取下放冷并移至 50 mL 量瓶中, 再用 0.5% 硝酸清洗聚四氟坩埚数次, 洗液并入同一量瓶中, 并用 0.5% 硝酸稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。按同样的

[稿件编号] 20100809015

[基金项目] 浙江省重大科技专项 (2009C12059)

[通信作者] * 斯金平, Tel: 13868004019, E-mail: lssjp@163.com



方法作空白,试验平行3次。

1.3.2 标准溶液制备与测定 精密吸取各标准储备溶液,用0.5%硝酸稀释配制成相应浓度的工作溶液,考察线性关系。钾、钙、镁含量用原子吸收光谱法(AAS)进行测定^[11],仪器工作参数见表1;铬、铜、锌、镉、锰含量用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定^[12],仪器工作条件为RF功率1200W,雾化气0.92 L·min⁻¹,辅助气0.75 L·min⁻¹,冷却气13 L·min⁻¹。汞、铅、砷含量根据GB/T 5009.11-2003标准委托国家林业局林产品质量检验检测中心(杭州)进行测定。

表1 原子吸收光谱法测定钾、钙、镁的工作参数

金属元素	波长 / nm	狭缝 / nm	灯电流 / mA	火焰类型	燃气流量 / L·min ⁻¹
K	766.5	0.5	8	空气-乙炔	1.2
Ca	422.7	0.5	8	空气-乙炔	1.3
Mg	285.2	0.5	6	空气-乙炔	1.1

注:燃烧器高度7mm。

2 结果与分析

2.1 标准曲线线性关系

用0.5%硝酸稀释配制成相应浓度的工作溶液均有良好的线性关系,见表2。

表2 各金属元素回归方程和线性范围

仪器	元素	回归方程	r	线性范围/mg·L ⁻¹
AAS	K	$A=0.0089C+0.0174$	0.9991	0~1.0
	Ca	$A=0.0017C+0.0040$	0.9991	0~1.0
	Mg	$A=0.0746C+0.1584$	0.9993	0~1.0
ICP-MS	⁵² Cr	$A=4.01714C+1.69938$	0.9997	0~0.02
	⁶⁵ Cu	$A=1.53051C+89.11$	0.9990	0~0.02
	¹¹¹ Cd	$A=2.63253C+31.61$	0.9991	0~0.02
	⁶⁶ Zn	$A=3.623934C+470.90$	0.9990	0~0.02
	⁵⁵ Mn	$A=11.34058C+735.53$	0.9993	0~0.02

2.2 铁皮石斛金属含量测定

浙江产一至三年生铁皮石斛药材钾、钙、镁、锰、锌、铬、铜含量列于表3。从表3可见,铁皮石斛含有丰富的人体必需元素,钾、钙、镁、锰、锌、铬、铜平均质量分数分别为1205.23,766.82,158.25,31.06,4.28,8.28,0.97 mg·kg⁻¹。

浙江产二年生药材和市场销售的石斛类药材汞、铅、镉、砷含量见表4。砷、汞、铅、镉等金属元素

在人体内蓄积至一定量时可引起免疫系统障碍和多种功能损害,中华人民共和国外贸行业标准《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T2-2004)规定,Pb≤5.0 mg·kg⁻¹,As≤2.0 mg·kg⁻¹,Hg≤0.2 mg·kg⁻¹,Cu≤20.0 mg·kg⁻¹,Cd≤0.3 mg·kg⁻¹^[13];浙江省《无公害铁皮石斛地方标准》第4部分:DB33/T 635.4-2007《安全质量要求》对它们限定为Pb≤3.0 mg·kg⁻¹,As≤2.0 mg·kg⁻¹,Hg≤0.2 mg·kg⁻¹,Cu≤20.0 mg·kg⁻¹。表4可见,供试样品铅、砷、汞、铜含量均在中华人民共和国外贸行业标准《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》和浙江省《无公害铁皮石斛地方标准》规定限度范围内,1个样品镉元素含量超过《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》规定限度0.07 mg·kg⁻¹。

2.3 种质与铁皮石斛金属元素含量的关系

从表3和表4可见,铁皮石斛种质对金属元素的积累存在极显著的影响。期中锌的含量差异最大,钙的含量差异最小。在二年生最适采收年龄时,锌质量分数变幅为0.15~18.39 mg·kg⁻¹,RSD 133.59%;钙变幅为358.44~1166.24 mg·kg⁻¹,RSD 35.75%;钾的变幅为505.81~1890.64 mg·kg⁻¹,RSD 37.90%;镁的变幅为63.73~263.57 mg·kg⁻¹,RSD 37.68%;锰的变幅为10.95~71.81 mg·kg⁻¹,RSD 62.36%;铬的变幅为2.40~14.40 mg·kg⁻¹,RSD 47.99%;铜的变幅为0.02~3.13 mg·kg⁻¹,RSD 92.03%;其中1~6号种质药材样品产自同一产地,栽培环境、栽培基质与基地管理完全一致,不同种质间11种金属元素含量同样存在极显著差异,因此,铁皮石斛种质对金属元素吸收与积累有关,通过品种选育可望增加人体必需的金属元素含量,降低有害金属元素含量。

2.4 不同生理年龄铁皮石斛金属元素含量的关系

从表3可见,生理年龄显著影响铁皮石斛样品钾、钙、镁、锌、铬、铜、锰含量。供试的浙江省11个铁皮石斛种质,一年生、二年生、三年生样品钾、钙、镁、锌、铬、铜、锰含量平均值分别进行比较,钾含量随着生理年龄的增加而降低,一至三年生钾平均值分别为1490.51,1150.47,974.71 mg·kg⁻¹;锌和铜含量随着生理年龄的增加而增加,一至三年生锌和铜的平均值分别为1.34,3.82,7.67和0.68,0.97,1.27 mg·kg⁻¹;锰在第3年时含量较高;钙、镁、铬含量变化不大。这种变化可能与铁皮石斛生理生化作用有关,如钾是多种酶的活化剂,并与光合



表3 铁皮石斛药材钾、钙、镁、锰、锌、铬、铜元素质量分数

种质	K			Ca			Mg			Mn			Zn			Cr			Cu		
	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生	一年生	二年生	三年生
1	418.51	809.15	429.59	361.08	545.80	426.97	204.13	134.27	75.17	18.48	10.95	19.86	0.61	1.58	1.71	3.51	2.67	2.52	0.43	0.02	0.50
2	1 656.88	1 421.88	1 589.22	874.29	841.67	1 098.37	196.24	163.77	231.25	26.17	28.69	49.36	1.62	4.38	5.08	14.84	14.40	14.11	0.53	0.68	1.33
3	792.53	505.81	743.29	596.50	558.36	573.49	126.45	96.22	91.39	19.36	20.52	33.74	1.35	2.11	4.28	4.68	4.75	8.80	1.28	0.90	1.14
5	1 936.34	1 524.58	1 009.24	1 044.78	991.86	964.72	236.76	187.75	147.89	60.13	42.34	33.48	0.14	0.15	0.23	8.71	10.50	3.70	0.70	1.24	0.87
6	2 131.64	1 658.72	643.55	500.34	166.24	942.87	260.36	185.49	132.39	38.28	33.64	28.39	0.25	0.83	3.50	14.28	13.78	6.48	0.23	0.68	0.18
8	1 834.06	1 128.33	195.24	795.31	756.59	654.89	137.24	121.98	119.75	47.87	71.81	132.40	7.39	18.39	28.33	15.38	10.93	12.26	1.96	3.13	4.41
9	565.11	649.03	572.10	536.47	443.48	543.58	110.59	63.73	105.09	12.49	15.10	23.60	0.25	5.71	13.87	1.92	2.40	2.71	0.39	0.45	0.39
10	1 061.42	1 114.96	1 026.91	942.50	1 098.45	907.97	105.08	100.87	187.11	11.41	37.64	39.90	0.25	2.39	3.46	7.90	11.12	7.38	0.26	1.41	1.05
11	2 182.23	1 890.64	1 668.52	616.48	685.02	743.92	80.94	183.25	257.68	26.62	16.81	18.30	0.38	1.55	3.01	8.15	7.05	11.42	0.34	0.45	0.60
12	2 280.89	843.37	-	910.96	358.44	-	206.46	127.53	-	39.92	24.28	-	1.15	1.37	-	7.73	7.17	-	0.20	0.02	-
13	1 536.01	1 108.68	869.39	706.37	672.31	690.25	151.29	263.57	268.74	12.04	11.83	13.32	1.35	3.51	13.24	6.03	9.76	8.52	1.14	1.70	2.20
平均值	1 490.51	1 150.47	974.71	807.73	738.02	754.70	165.05	148.04	161.65	28.43	28.51	39.24	1.34	3.82	7.67	8.47	8.59	7.79	0.68	0.97	1.27
RSD/%	45.19	37.90	42.51	37.83	35.75	28.63	35.60	37.68	43.55	56.86	62.36	87.85	155.07	133.59	111.82	54.25	47.99	51.85	82.16	92.03	98.29

表4 铁皮石斛药材和市售石斛药材砷、汞、铅、镉含量

种质	有害元素/mg · kg ⁻¹			
	As	Hg	Pb	Cd
1	0.170	0.013	0.600	0.220
2	0.091	0.064	0.430	0.094
3	0.170	0.018	0.580	0.126
5	0.170	0.058	0.710	0.223
6	0.099	0.038	0.660	0.129
8	0.120	0.038	0.830	0.240
9	0.077	0.025	0.990	0.068
10	0.180	0.021	0.650	0.024
11	0.280	0.058	1.400	0.370
12	0.140	0.058	1.400	0.049
13	0.130	0.060	1.200	0.024
S1	0.200	0.043	0.970	0.120
S2	0.055	0.051	0.400	0.023
S3	0.071	0.050	0.390	0.027
S4	0.078	0.042	0.370	0.032
S5	0.210	0.012	0.900	0.063
S6	0.051	0.025	0.340	0.008
S7	0.097	0.038	0.500	0.147
S8	0.140	0.110	0.580	0.177
S9	0.200	0.044	0.690	0.188
S10	0.430	0.079	2.600	0.154
S11	0.093	0.031	0.440	0.046
限量	2.0	0.2	3.0	0.3
变异系数%	58.14	51.83	63.72	78.18

作用有关,能促进叶绿素的合成,一年生铁皮石斛生长茂盛,新陈代谢旺盛,光合作用强,植物体对钾的需求量大;二年生时光合作用随着部分叶片的脱落有所减弱;第3年叶片基本脱落,植物体对钾的需求量也大大降低,部分钾元素转移到新生萌蘖条导致钾元素含量降低。锰是糖酵解中某些酶的活化剂,铁皮石斛萌条进入第3年后,多糖含量随着大量的开花而消耗,此时对锰的需求量也大大增加。锌和铜参与植物体氧化还原反应,这可能与铁皮石斛随着年龄的增加抗氧化有效成分的积累有关。钙参与细胞壁的合成,一旦形成后不易移动或转化。

2.5 多糖、生物碱与各金属元素的关系

利用 SPSS 13.0 分析软件分析栽培环境、栽培基质与基地管理完全一致的1~6号种质,多糖、生物碱与必需元素之间的相关性,见表5。分析结果表明,铜含量与铁皮石斛总生物碱含量存在显著的相关性,锌含量与多糖含量存在正相关。

3 结论与讨论

铁皮石斛含有丰富的人体必需金属元素,钾、



表5 多糖、生物碱与必需元素间相关性

项目	多糖	生物碱	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Cr	Cu
多糖	1								
生物碱	0.042	1							
K	-0.481	0.373	1						
Ca	-0.514	0.304	0.931 ¹⁾	1					
Mg	-0.549	0.014	0.928 ¹⁾	0.849	1				
Mn	-0.691	0.566	0.880 ¹⁾	0.803	0.742	1			
Zn	0.856	0.308	0.022	-0.108	-0.101	-0.251	1		
Cr	0.049	0.427	0.851	0.772	0.733	0.576	0.525	1	
Cu	0.095	0.907 ¹⁾	0.094	-0.062	-0.218	0.389	0.257	0.123	1

注: ¹⁾ 在 0.05 水平(双侧)上显著相关;多糖含量数据引自文献[9],生物碱含量数据引自文献[10]。

钙、镁、锰、锌、铬、铜平均质量分数分别为 1 205.23, 766.82, 158.25, 31.06, 4.28, 8.28, 0.97 mg · kg⁻¹, 这些元素可能协同发挥铁皮石斛抗氧化、抗衰老、促进免疫力等药效。供试 22 个样品中砷、汞、铅 3 种重金属元素含量均在《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》规定限度范围内,仅 1 个样品镉元素含量超过规定限度 0.07 mg · kg⁻¹,因此,铁皮石斛重金属含量远低于全国中药材中铅、砷、镉、汞平均超标 12.0%, 9.7%, 28.5%, 6.9% 的现状^[14],说明石斛类药材重金属限量指标整体上是安全的。但鉴于中药材中镉超标比较严重的现状与部分铁皮石斛样品中镉含量较高现象,有必要深入研究镉在中药材中吸收与富集规律、安全剂量或最小有毒剂量,从而为制定镉在中药材中的限量标准提供依据。

铁皮石斛种质对金属元素的积累存在极显著的影响,不同种质铁皮石斛中人体必需金属与有害金属元素含量均存在极显著差异。因此,铁皮石斛中金属元素除了环境引起外,很大程度上受药材品种的影响,通过品种选育可望增加人体必需的金属元素含量,降低有害金属元素含量。生理年龄对金属元素的含量影响因金属元素而异,与各种元素承担的生理生化作用有关,钾含量随着生理年龄的增加而降低,锌和铜含量随着生理年龄的增加而增加,锰在第三年时含量较高;钙、镁、铬含量变化不大,生产经营上可根据铁皮石斛生理需求补充相应的微量元素,以利铁皮石斛生长。铜含量与铁皮石斛总生物

碱含量存在显著的相关性,锌含量与多糖含量存在正相关。

[参考文献]

[1] 中国药典.一部[S].2010:265.
 [2] 王宝琛.中成药质量标准与标准物质研究[M].北京:中国医药科技出版社,1995:454.
 [3] 朱庆书,赵文英,金宏,等.几种常用中药材饮片中微量元素元素的含量[J].微量元素与健康研究,2008,25(1):23.
 [4] 韩玉琦,薛国庆,刘青,等.火焰原子吸法测定栽培大青叶中 11 种金属元素含量[J].药学服务与研究,2006,6(5):334.
 [5] 薛国庆,韩玉琦,宋海,等.FAAS 法测定不同消化方法栽培桔梗中 12 种金属元素含量的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(6):1231.
 [6] 黄卫平,金锋,谭玉凤.“浙八味”药材中重金属铅、镉、铜含量分析[J].广东微量元素科学,2008,15(2):52.
 [7] 斯金平,诸燕,朱玉球.铁皮石斛人工栽培技术研究与应用进展[J].浙江林业科技,2009,29(6):66.
 [8] 吴韵琴,斯金平.铁皮石斛产业现状及可持续发展的探讨[J].中国中药杂志,2010,35(15):2033.
 [9] 诸燕,斯金平,郭宝林,等.人工栽培铁皮石斛多糖含量变异规律[J].中国中药杂志,2010,35(4):427.
 [10] 诸燕,张爱莲,何伯伟,等.铁皮石斛总生物碱含量变异规律[J].中国中药杂志,2010,35(18):2388.
 [11] 孙楠,金红宇,薛健.原子吸收法测定中药材中 6 种重金属及有害元素的残留量[J].药物分析杂志,2007,27(2):256.
 [12] 王柯,王欣美,季申.ICP-MS 法测定中药材中 13 种元素[J].中国药学杂志,2005,40(15):1184.
 [13] 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].WM/T2-2004.
 [14] 韩小丽,张小波,郭兰萍,等.中药材重金属污染现状的统计分析[J].中国中药杂志,2008,33(18):2041.



Study on 11 mental element contents in *Dendrobium officinale*

ZHU Yan¹, YUAN He¹, LI Guodong¹, HE Bowei², ZHANG Ailian¹, SI Jinping^{1*}

(1. A Nurturing Station for the State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Research and Development Centre for of Natural Medicines, Zhejiang Agricultural and Forestry University, Lin'an 311300, China;
2. Zhejiang Industry of Chinese Medical Material Association, Hangzhou 310020, China)

[**Abstract**] **Objective:** To find out the variation of 11 mental element contents in *Dendrobium officinale* with different germplasm and harvesting ages, the results can provide scientific basis for the quality evaluation and the breeding of *D. officinale*. **Method:** 32 samples with 1-3 ages were collected from cultivated fields of Zhejiang and 11 samples were collected from markets. The 11 mental element contents of samples were determined by ICP-MS or AAS. **Result:** The average contents of K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cr, and Cu were 1 205.23, 766.82, 158.25, 31.06, 4.28, 8.28, and 0.97 mg · kg⁻¹, the contents of As, Hg, Pb, and Cd were all in limits except Cd content of one sample exceeded the standard limit 0.07 mg · kg⁻¹; germplasm and physiological ages impacted mental elements contents accumulation significantly. **Conclusion:** There were rich essential mental elements in *D. officinale*. *D. officinale* from Zhejiang province and medical materials from market were all safe; the breeding of *D. officinale* can increase the contents of essential mental elements and reduce contents of heavy mental elements; the effect of physiological age on metal elements contents was related to each element's physiological and biochemical function.

[**Key words**] *Dendrobium officinale*; germplasm; physiological age; mental element

doi:10.4268/cjcm20110128

[责任编辑 吕冬梅]