

# 基于稀土元素含量鉴别浙江省山茶油产地

丁明\*, 刘丽萍, 孟金柳, 王开良

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 富阳 311400)

**摘要: 目的** 测定浙江省绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州 6 个主产区的 121 份茶油中 16 种稀土元素含量, 通过建立判别模型, 对茶油的原产地进行鉴别。**方法** 基于电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma source mass spectrometer, ICP-MS)测定油茶 16 种稀土元素含量, 并对不同地区油茶中稀土元素含量差异进行分析比较。**结果** 16 种稀土元素总含量在 560.0~1560.0 ng/kg 之间, 不同地区茶油样品中 Y、La、Ce、Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Th 等元素在浙江省内不同地区差异较大( $P<0.05$ )。茶油中多种稀土元素包含的信息能够反映出元素分布与茶油来源的关系。通过判别分析表明, 浙江省不同地区茶油样品判别正确率为 76.9%~96.4%, 交叉验证判别正确率为 72.4%~96.4%。**结论** 茶油中稀土元素含量较低, 基于稀土元素结合判别分析能够有效鉴别浙江不同地区茶油产地来源。本研究可从一定程度上填补对茶油中稀土元素含量研究和茶油产地判别的空缺, 也为其他木本油料的产地鉴别研究提供参考。

**关键词:** 山茶油; 电感耦合等离子体质谱法; 稀土元素; 产地; 线性判别分析

## Identification of camellia oil producing area in Zhejiang province based on the rare earth elements content

DING Ming\*, LIU Li-Ping, MENG Jin-Liu, WANG Kai-Lian

(Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry Sciences, Fuyang 311400, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the content of 16 kinds of rare earth elements in 121 camellia oil samples from Shaoxing, Lishui, Jinhua, Wenzhou, Hangzhou and Quzhou in Zhejiang province, and identify the country of origin of camellia by establishing the discriminant model. **Methods** The content of Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb was determined and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The content of rare earth elements in *Camellia oleifera* in different areas was compared. **Results** The total content of 16 rare earth elements ranged from 560.0-1560.0 ng/kg. The content of Y, La, Ce, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Th of camellia oil samples from different regions had significant differences ( $P<0.05$ ). The information of rare earth elements in camellia oil could reflect the relationship between element distribution and camellia oil source. The linear discriminant analysis showed that the correct classification rates of the camellia oil samples from different regions were 76.9%-96.4%, and the cross validation accuracy of discrimination were 72.4%-96.4%. **Conclusion** It can be found that the content of rare earth elements in tea oil is in relatively low level. Combined discriminant analysis based on rare earth elements can effectively identify the tea oil sources in different

基金项目: 浙江省省院合作林业科技项目(2015SY05)

Fund: Supported by Cooperation Project of Chinese Academy of Forestry and Zhejiang Academy of Forestry about Forestry Science and Technology (2015SY05)

\*通讯作者: 丁明, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为林产品质量安全。E-mail: dm2616@163.com

\*Corresponding author: DING Ming, Master, Senior Experimenter, Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry Sciences, Fuyang 311400, China. E-mail: dm2616@163.com

areas of Zhejiang. To some extent, this study can fill the gap in the study of rare earth element content in camellia oil and the identification of camellia oil origin, and also provide reference for the identification of other woody oil origin.

**KEY WORDS:** camellia oil; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements; geographical origin; linear discriminant analysis

## 1 引言

油茶(*Camellia oleifera* Abel), 是我国特有的木本食用油料树种, 与乌桕、油桐和核桃并称为我国四大木本油料植物<sup>[1]</sup>。随着大众生活水平和保健意识的提高, 消费者对以茶油为代表的健康优质植物油的需求越来越大, 为浙江省油茶产业发展提供了良好的发展条件和难得的机遇。但是, 当前浙江省内茶油品牌鱼龙混杂, 缺少具有区域代表性的大品牌, 产品质量缺乏稳定的保障<sup>[2,3]</sup>。因此, 基于油茶适宜生长的地区, 深入挖掘不同产区茶油特有品质差异, 打造不同区域特色品牌并开发准确快速的茶油产地判别的技术, 对促进浙江省油茶产业更进一步发展具有十分重要的意义。

研究表明, 不同地域来源的样品中多种稀土元素组成差异和含量差异对其产地来源的鉴定效果非常好<sup>[4,5]</sup>, 并且稀土元素指纹分析技术具有分析速度快、分析成本低、判别率高等特点<sup>[6]</sup>, 与多种统计学方法的结合运用是目前农产品产地判别的最有效的方法之一<sup>[7-9]</sup>。目前, 有关不同产地茶油鉴别的研究多集中在针对茶油中有机成分的分析<sup>[10,11]</sup>, 缺乏对茶油中稀土元素的分析。

本文以浙江省的绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州6个主产区的121份茶油样品为研究材料, 通过测定茶油中16种稀土元素含量, 结合单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)等方法, 建立判别模型, 对茶油的原产地进行判别, 以期对油茶和其他木本油料作物的产地鉴别提供参考依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集

121份茶油样品采自于浙江省的绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州6个地区, 采样时间为2015、2016年的9~10月份, 详细采样信息见表1。样品采集时, 品种选择长林系列, 样品要求去蒲留壳; 干样或鲜样均可, 每份样品1.5 kg籽。将采集的茶油籽放置在阴凉处风干, 手工破壳后, 采用压榨法得到茶油样品。

### 2.2 仪器与标准物质

Milli-Q型纯水仪(美国Millipore公司), 实验用水为Milli-Q型纯水仪产生的超纯水; Multifuge X1R台式离心机(美国Thermo公司); Agilent 7900电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)(美国Agilent公司)。

硝酸(60多项金属元素杂质 $\mu\text{g/L}$ 级别, 加拿大Fisher公司); 过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 10 mg/L稀土元素标准储备液(Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb)(美国PerkinElmer公司); 1  $\mu\text{g/L}$  (Li、Be、Mg、Fe、In、Ce、Pb、U)质谱调谐液(美国PerkinElmer公司)。

### 2.3 测定方法

#### 2.3.1 样品前处理

准确称量5 g(精确到0.0001 g)茶油样品到50 mL的聚丙烯离心管中, 然后加入10 mL 10%  $\text{HNO}_3$ (V:V)溶液。样品溶液通过涡流混合器在2500 r/min的条件下提取15 min后, 再进行离心(8000 r/min, 5 min, 20  $^{\circ}\text{C}$ ), 使茶油样品与

表1 茶油样品的产地来源信息

Table 1 Detail region information of camellia oil samples

地区	经纬度范围	数量
绍兴	E120°20'52"~E121°04'20"; N28°48'38"~N29°34'38"	16
丽水	E118°58'32"~E120°38'19"; N27°53'44"~N28°52'48"	24
金华	E119°32'26"~E120°40'59"; N28°35'11"~N29°08'39"	29
温州	E119°46'35"~E120°06'04"; N27°32'38"~N27°50'41"	11
杭州	E118°58'53"~E119°32'21"; N28°17'20"~N29°50'31"	13
衢州	E118°48'45"~E118°52'45"; N28°44'30"~N29°04'15"	28

HNO<sub>3</sub> 溶液快速分离, 并小心收集无机相(底层)部分<sup>[12]</sup>。每个样品采用同样方法进行 3 次重复制备, 以获得标准偏差, 空白溶液的制备采用同样以上描述的方法。

### 2.3.2 测定方法

测定样品前通过质谱调谐液调整仪器达到测定要求, 使氧化物形成 CeO/Ce<1%, 双电荷化合物形成 Ce<sup>++</sup>/Ce<3%, 仪器设定详细参数见表 2。测定 Eu 时, 元素受 BaO 干扰较为严重<sup>[13]</sup>, 采用校正方程进行校准:  $151\text{Eu} = [151] - [(\text{Ba}(135)\text{O})/\text{Ba}(135)] \times [135]$ 。式中,  $[(\text{Ba}(135)\text{O})/\text{Ba}(135)]$  为氧化物比,  $[151]$ 、 $[135]$  分别为质量数 151 和 135 处的质谱的信号强度。采用外部校准法进行定量分析, 用 2% 硝酸溶液配制混合标准溶液, 其中 Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb 元素浓度梯度为 0.020、0.050、0.100、0.500、2.00、10.00 μg/L。选择 <sup>193</sup>Ir 和 <sup>103</sup>Rh 为内标元素, 根据内标元素信号的降低或者增强来对样品进行校正。部分元素检测时选用的质量数与所建议的不同, 主要原因是建议的元素质量数具有同量异位素, 需要使用干扰方程校正, 实际检测时按照上述质量数检测对应元素, 在碰撞模式下可不提供干扰方程。

表 2 ICP-MS 仪器运行参数  
Table 2 Operation parameters of ICP-MS

仪器参数	参数设置
射频功率	1550 W
射频电压	1.80 V
采样深度	10.0 mm
载气	1.02 L/min
蠕动泵	0.1 r/sec
雾化室温度	2 °C
提取透镜电压	-195 V
omega 偏转电压	-80 V
透镜电压	8.6 V
He 流量	5.0 mL/min
八级杆	200 V
能量歧视	5.0 V
同位素选择	<sup>45</sup> Sc, <sup>89</sup> Y, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>143</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>157</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>172</sup> Yb, and <sup>175</sup> Lu
校正公式	<sup>151</sup> Eu: $-0.000850 \times ^{135}\text{Ba}$

## 2.4 数据分析

采用 Excel 2010 和 SPSS 19.0 软件对茶油样品稀土元素数据进行多元统计分析, 为了追溯茶油的来源, 采用

SPSS18.0 软件对试验数据进行单因素方差分析和线性判别分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 不同地区茶油样品多种元素含量分析

采用 ICP-MS 对采自于浙江省的绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州 6 个地区的 121 份茶油样品进行测定, 得到 16 种稀土元素的含量, 如表 3 所示。为了解不同地域茶油样品中元素组成的差异, 筛选与地域相关的元素指标, 对不同地区茶油中 16 种元素含量进行了单因素方差分析(表 3)。结果表明: Y、La、Ce、Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Th 等元素含量在不同地区茶油样品间有显著差异( $P<0.05$ ), 而 Nd、Sm、Gd 和 Tb 元素含量在不同地区茶油样品间差异不明显( $P<0.05$ )。绍兴与金华地区茶油中 La 和 Ce 含量显著高于其他地区; 丽水 and 温州等地区茶油样品中 Lu 含量显著高于其他地区; 金华地区茶油中不仅 La 和 Ce 含量较高, Pr 含量也高于其他地区; 温州茶油中 Y、Eu、Dy、Er、Tm、Yb、Lu 等元素含量与其他地区相比较; 衢州茶油中 Th 含量显著高于其他地区。由表 3 数据可知, 16 种稀土元素中 Y、La 和 Ce 元素为主要元素, 绍兴与金华地区茶油样品中 La 和 Ce 元素含量较高。从稀土元素总量来看, 不同地区茶油中稀土元素总量排序为, 绍兴(1557.7 ng/kg) > 金华(1404.27 ng/kg) > 温州(1061.55 ng/kg) > 丽水(836.23 ng/kg) > 杭州(770.89 ng/kg) > 衢州(560.11 ng/kg)。可见, 不同地区茶油中多元素组成与含量具有其各自的特征。

茶油中稀土元素含量较低, 16 种稀土元素总含量在 560.0~1560.0 ng/kg 之间, 从食物中目前的稀土元素含量水平来看, 各类常见食物中的稀土元素含量处于较低水平<sup>[13]</sup>, GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中也取消了植物性食品中稀土限量要求<sup>[14]</sup>, 可以认为目前稀土元素的膳食暴露量不会对健康构成潜在危害, 因此本研究对茶油中稀土元素风险不予过多讨论。

通过对 121 份茶油样品中 16 种稀土元素进行单因素方差分析, 得到不同地区茶油样品中 Y、La、Ce、Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Th 等元素在浙江省内不同地区差异较大( $P<0.05$ ), 而 Nd、Sm、Gd 和 Tb 元素含量在浙江省内不同地区茶油样品间差异不明显, 各地区茶油稀土元素含量变化也表现出一定相似性, 即 16 种稀土元素中以 Y、La 和 Ce 元素为主, 说明茶油中稀土元素以轻稀土为主, 与茶叶的稀土元素组成特征及分布规律相似<sup>[15]</sup>。目前, 国内缺乏对茶油产地中稀土元素含量及分布研究, 因此难以探究茶油中稀土元素含量与其产地土壤中稀土元素含量的相关性。目前, 国内对茶叶的研究表明, 土壤中稀土含量分布与茶叶中稀土的组成特征曲线基本相似<sup>[15,16]</sup>。

表 3 不同地区茶油中 16 种稀土元素含量(ng/kg)(n=121)  
Table 3 Sixteen kinds of rare earth elements concentration in camellia oil of different areas (ng/kg) (n=121)

元素	绍兴	丽水	金华	温州	杭州	衢州
Y	60.77±16.54 <sup>c</sup>	178.43±229.17 <sup>ab</sup>	92.73±63.20 <sup>bc</sup>	264.66±168.24 <sup>a</sup>	205.62±154.4 <sup>ab</sup>	113.09±151.03 <sup>abc</sup>
La	202.17±49.79 <sup>a</sup>	139.35±91.27 <sup>ab</sup>	192.51±129.72 <sup>a</sup>	137.81±86.96 <sup>ab</sup>	135.22±70.89 <sup>ab</sup>	83.68±40.68 <sup>b</sup>
Ce	1098.64±379.80 <sup>a</sup>	270.63±116.30 <sup>b</sup>	889.19±728.17 <sup>a</sup>	340.24±230.97 <sup>b</sup>	200.54±84.42 <sup>b</sup>	186.29±86.45 <sup>b</sup>
Pr	27.11±7.87 <sup>a</sup>	19.04±11.15 <sup>ab</sup>	28.97±20.27 <sup>a</sup>	21.71±13.32 <sup>ab</sup>	17.89±8.83 <sup>ab</sup>	15.21±8.05 <sup>b</sup>
Nd	84.30 ±23.71 <sup>a</sup>	63.00 ± 36.74 <sup>a</sup>	97.80 ±69.81 <sup>a</sup>	81.00±47.56 <sup>a</sup>	59.32±27.17 <sup>a</sup>	60.82±32.24 <sup>a</sup>
Sm	12.96±5.04 <sup>a</sup>	12.10±8.20 <sup>a</sup>	16.52±11.61 <sup>a</sup>	13.58±8.30 <sup>a</sup>	12.09±6.74 <sup>a</sup>	12.12±9.40 <sup>a</sup>
Eu	8.66±3.74 <sup>c</sup>	28.99±28.06 <sup>ab</sup>	11.05±9.14 <sup>bc</sup>	39.07±31.14 <sup>a</sup>	29.04±25.98 <sup>ab</sup>	5.98±5.67 <sup>c</sup>
Gd	24.51±8.90 <sup>a</sup>	16.49±11.41 <sup>a</sup>	23.66±16.03 <sup>a</sup>	20.89±12.87 <sup>a</sup>	14.97±9.19 <sup>a</sup>	14.76±10.49 <sup>a</sup>
Tb	1.99±1.01 <sup>a</sup>	2.35±2.20 <sup>a</sup>	2.33±2.75 <sup>a</sup>	3.70±2.17 <sup>a</sup>	2.30±1.49 <sup>a</sup>	2.22±2.13 <sup>a</sup>
Dy	7.44±3.10 <sup>b</sup>	17.01±18.89 <sup>ab</sup>	12.79±10.8 <sup>ab</sup>	26.24±16.65 <sup>a</sup>	16.58±12.66 <sup>ab</sup>	14.03±15.72 <sup>ab</sup>
Ho	1.60±0.94 <sup>b</sup>	4.75±5.95 <sup>ab</sup>	3.03±3.19 <sup>ab</sup>	7.23±4.60 <sup>a</sup>	4.62±3.22 <sup>ab</sup>	3.11±3.69 <sup>ab</sup>
Er	14.96±5.35 <sup>ab</sup>	21.13±26.97 <sup>ab</sup>	10.99±6.63 <sup>b</sup>	28.37±18.86 <sup>a</sup>	17.93±14.21 <sup>ab</sup>	12.01±16.32 <sup>ab</sup>
Tm	0.53±0.74 <sup>c</sup>	4.28±6.81 <sup>ab</sup>	1.32±2.04 <sup>bc</sup>	5.71±4.01 <sup>a</sup>	4.24±3.49 <sup>ab</sup>	2.31±3.52 <sup>abc</sup>
Yb	5.17±1.59 <sup>c</sup>	40.60±68.79 <sup>ab</sup>	10.34±6.53 <sup>bc</sup>	56.77±44.25 <sup>a</sup>	37.5±31.53 <sup>ab</sup>	17.72±32.48 <sup>abc</sup>
Lu	0.34±0.70 <sup>b</sup>	8.44±13.82 <sup>a</sup>	1.54±2.19 <sup>ab</sup>	9.55±7.96 <sup>a</sup>	6.31±5.77 <sup>a</sup>	3.16±6.08 <sup>ab</sup>
Th	6.55±7.28 <sup>bc</sup>	9.64±4.58 <sup>ab</sup>	9.50±6.47 <sup>ab</sup>	5.02±4.29 <sup>c</sup>	6.72±2.12 <sup>bc</sup>	13.6±4.61 <sup>a</sup>

注: 表中同一行数据标注不同字母表示该元素含量在不同地区之间存在显著性差异( $P<0.05$ )。

因此, 针对绍兴与金华地区茶油中 La 和 Ce 含量显著高于其他地区, 丽水和温州等地区茶油样品中 Lu 含量显著高于其他地区, 以及衢州茶油中 Th 含量显著高于其他地区等特点可深入研究其原因, 发掘该地区茶油潜在特色, 打造不同区域特色品牌, 这将对促进浙江省油茶产业更进一步发展具有十分重要的意义。

### 3.2 不同地区茶油线性判别分析

单因素方差分析结果表明, 多种稀土元素包含的信息能够反映出元素分布与茶油来源的关系, 以茶油中稀土元素为变量对不同来源茶油进行鉴别是可行的。因此, 应用线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA), 选择以上 16 种元素为变量建立茶油产地判别模型。选择特征值较大的 3 个判别函数, 其中第一判别函数解释了数据的 46.9%, 第二判别函数解释了 26.0%, 第三判别函数解释了 15.1%, 三个判别函数共解释了 88.0%。利用所得线性判别函数, 构建判别方程, 将每个样品的 16 种稀土元素含量分别代入判别方程( $Y_{地区}$ ), 就可以利用线性判别函数的得分估计出该样品应该是来自哪个地区, 得分越大即归到该地区。如图 1 所示, 即利用茶油样品判别函数得分作出三维散点图可以看出,

不同地区茶油样品分别得到一个组中心。绍兴和丽水的样品与其他分组距离较远, 而金华和衢州样品相对距离较近, 温州和杭州样品相对距离较近。绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州 6 个地区的判别方程分别为:

$$Y_{绍兴} = -88.0Y + 22.5La - 0.6Ce + 291.8Pr - 43.7Nd + 165.1Sm - 21.0Eu + 184.0Gd - 2192.4Tb - 437.3Dy + 591.1Ho + 1565.0Er - 89.13Tm + 45.9Yb - 1005.4Lu + 113.3Th - 14.9$$

$$Y_{丽水} = -41.5Y + 25.6La - 3.1Ce + 224.9Pr - 49.9Nd + 74.1Sm + 63.1Eu - 48.4Gd - 1907.9Tb + 95.5Dy + 31.5Ho + 543.8Er - 480.4Tm - 82.1Yb + 478.8Lu + 365.7Th - 6.5$$

$$Y_{金华} = -11.0Y + 7.2La + 0.5Ce + 123.9Pr + 27.0Nd + 204.6Sm - 39.8Eu + 72.4Gd - 2167.2Tb - 299.3Dy + 1677.7Ho + 365.7Er - 165.70Tm + 225.8Yb - 1044.1Lu + 187.6Th - 7.9$$

$$Y_{温州} = 8.6Y - 6.6La + 6.2Ce - 132.3Pr + 139.3Nd - 253.7Sm + 154.4Eu - 618.0Gd + 2196.1Tb - 260.3Dy + 2831.4Ho + 29.1Er - 39.23Tm + 631.2Yb - 2261.9Lu + 63.2Th - 10.0$$

$$Y_{杭州} = 76.1Y + 14.3La - 2.4Ce + 17.6Pr + 38.2Nd + 103.3Sm - 2.1Eu - 121.5Gd + 64.7Tb - 496.9Dy + 479.6Ho - 277.7Er - 590.6Tm + 320.3Yb - 1545.2Lu + 250.4Th - 6.6$$

$$Y_{衢州} = 30.7Y - 11.2La - 3.0Ce - 348.4Pr + 84.6Nd + 265.6Sm - 82.9Eu + 248.1Gd - 627.7Tb - 166.5Dy - 1243.3Ho + 138.7Er + 112.0Tm + 20.8Yb - 665.8Lu + 626.5Th - 7.6$$

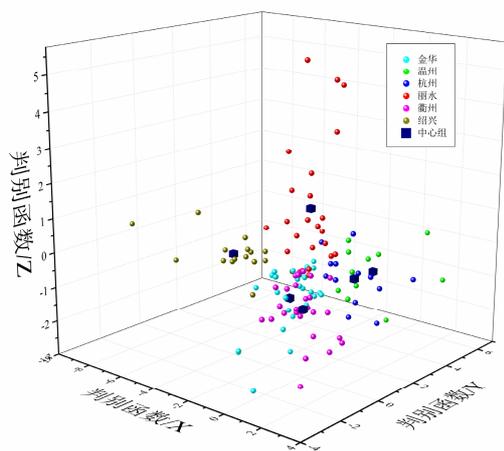


图 1 茶油样品的判别函数得分图

Fig. 1 Scatter plots of camellia oil sample scores of discriminant functions

表 4 为 LDA 判别模型对 6 个不同地区 121 份茶油样品的分类和交叉验证结果, 该模型交叉验证方式采用留一法验证, 即只使用原始样本中的 1 个样本当作验证样本, 而剩余样本用来建立模型, 这个步骤一直持续到每个样本都被当作 1 次验证样本。从表 4 茶油样品初始分类结果可以看出, 绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州茶油样品判别正确率分别为 87.5%、83.3%、93.1%、90.9%、76.9% 和 96.4%, 衢州地区茶油样品判别率最高, 杭州地区茶油样品判别率最低, 总体判别正确率达到 89.3%; 从表 4 可以看出, 绍兴、丽水、金华、温州、杭州和衢州茶油样品判别正确率分别为 75.0%、66.7%、81.8%、61.5% 和 96.4%, 结果仍表明衢州地区茶油样品判别率最高, 而杭州地区茶油样品判别率最低, 整体交叉验证判别正确率为 76.9%。因此, 杭州地区单纯基于稀土元素指纹进行产地鉴别会存在一定局限性, 可能是因为杭州地区与外界交流频繁, 导致茶油品质与其他地区差异较小, 从而导致正确判别率略低。

表 4 不同地区茶油线性判别分类结果  
Table 4 LDA classification results of camellia oil from different areas

分组		预测组成员						合计	
		绍兴	丽水	金华	温州	杭州	衢州		
初始	计数	绍兴	14		2				16
		丽水		20	1			3	24
		金华			27			2	29
		温州				10	1		11
		杭州		1	1		10	1	13
		衢州					1	27	28
		判别率	87.5%	83.3%	93.1%	90.9%	76.9%	96.4%	89.3%
交叉验证	计数	绍兴	12		4				16
		丽水	1	16	2	1	1	3	24
		金华	2	1	21		1	4	29
		温州				9	2		11
		杭州		2	1		8	2	13
		衢州					1	27	28
		判别率	75.0%	66.7%	72.4%	81.8%	61.5%	96.4%	76.9%

## 4 结论

通过茶油样品中 16 种稀土元素含量研究表明, 同种茶油样品中 Y、La、Ce、Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Th 等元素在浙江省内不同地区差异较大 ( $P < 0.05$ ), 而 Nd、Sm、Gd 和 Tb 元素含量在浙江省内不同地区茶油样

品间差异不明显, 各地区茶油稀土元素含量以 Y、La 和 Ce 元素为主。多种稀土元素包含的信息能够反映出元素分布与茶油来源的关系, 以茶油中稀土元素为变量对不同来源茶油进行判别分析表明, 浙江省不同地区茶油样品判别正确率为 76.9%~96.4%, 交叉验证判别正确率为 72.4%~96.4%。本研究可从一定程度上填补对茶油中稀土

元素含量研究和茶油产地判别的空缺,也为茶油和其他木本油料作物的产地鉴别提供参考依据。

### 参考文献

- [1] 彭邵锋, 陆佳, 陈永忠, 等. 油茶品种资源现状与良种筛选技术[J]. 经济林研究, 2012, 20(4): 174-179.  
Peng SF, Lu J, Chen YZ, *et al.* Current status of variety resources and selection of improved varieties in *Camellia oleifera* [J]. Econ Forest Res, 2012, 20(4):174-179.
- [2] 周凯, 印中华, 孟宇微. 浙江省油茶产业可持续发展对策研究[J]. 林业经济问题, 2013, 33(1): 65-69.  
Zhou K, Yin ZH, Meng YW. The development situation and solution of camellia industry in Zhejiang province [J]. Forest Econ Prob, 2013, 33(1): 65-69.
- [3] 姚云, 宋山梅. 油茶特色产业与橄榄油产业发展的比较分析[J]. 中国集体经济, 2017, (28): 22-23.  
Yao Y, Song SM. Comparative analysis on the development of *Camellia oleifera* characteristic industry and olive oil industry [J]. Chin Coll Econ, 2017, (28):22-23.
- [4] 赵芳, 林立, 孙翔宇, 等. 基于稀土元素指纹分析识别葡萄酒原产地[J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 261-267.  
Zhao F, Lin L, Sun XY, *et al.* Identification of wine of origins using rare earth element fingerprinting [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(2): 261-267.
- [5] 姚清华, 林虬, 颜孙安, 等. 基于稀土元素指纹分析判别安溪铁观音和华安溪铁观音的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(4): 295-299.  
Yao QH, Lin Q, Yan SA, *et al.* Application of heavy rare earth elements as a fingerprint in discriminant analysis of An'xi tieguanyin tea and Hua'an tieguanyin tea [J]. Mod Food Sci and Technol, 2017, 31(4): 295-299.
- [6] 胡书玉, 邓宏玉. 植物性食品中稀土元素的快速测定[J]. 现代仪器与医疗, 2010, 16(2):61-64.  
Hu SY, Deng HY. Rapid determination of rare earth elements in plant food [J]. Mod Instrum Med Treat, 2010, 16(2):61-64.
- [7] 李运, 徐福荣, 张金渝, 等. FTIR 结合化学计量学对三七产地鉴别及皂苷含量预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2418-2423.  
Li Y, Xu FR, Zhang JY, *et al.* Study on the origin identification and saponins content prediction of *Panax notoginseng* by FTIR combined with chemometrics [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2017, 37(8): 2418-2423.
- [8] 张丹丹, 韦航, 邱晓红, 等. 基于质子转移反应-飞行时间质谱快速鉴别不同产地闽北水仙茶[J]. 分析化学, 2017, 45(6): 914-921.  
Zhang DD, Wei H, Qiu XH, *et al.* Rapid identification of Shuixian tea in northern Fujian from different regions by proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(6): 914-921.
- [9] 胡继藤, 唐铁鑫, 刘韬, 等. GC-MS 结合化学计量学方法鉴别不同产地与种源陈皮的研究[J]. 时珍国医国药, 2017, (7):1665-1667.  
Hu JT, Tang TX, Liu T, *et al.* Study on the identification of different origin and provenance cord by GC-MS combined with chemometrics [J]. Shi Zhenguo Chin Med, 2017, (7):1665-1667.
- [10] 文韬, 郑立章, 龚中良, 等. 基于近红外光谱技术的茶油原产地快速鉴别[J]. 农业工程学报, 2016, 32(16): 293-299.  
Wen T, Zheng LZ, Gong ZL, *et al.* Rapid identification of geographical origin of camellia oil based on near infrared spectroscopy technology [J]. J Agric Eng, 2016, 32(16): 293-299.
- [11] 贺加媛, 章乐, 陈静君, 等. 山茶油 HPLC-DAD 指纹图谱研究[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(7): 1115-1118.  
He JY, Zhang Y, Chen JJ, *et al.* Study on HPLC-DAD fingerprint of *Camellia oleifera* oil [J]. Zhejiang Agricul Sci, 2016, 57(7): 1115-1118.
- [12] GB 2760-2011 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定[S].  
GB 2760-2011 National food safety standard-Determination of rare earth elements in plant foods [S].
- [13] Li Y, Yang JL, Jiang Y. Trace rare earth element detection in food and agricultural products based on flow injection walnut shell packed microcolumn preconcentration coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(12): 3033-3041.
- [14] GB 2762 2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].  
GB 2762 2017 National food safety standard-Food contamination limit [S].
- [15] 王峰, 曹福亮. 江苏绿茶中稀土元素的组成特征及分布模式[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2012, 36(4):71-74.  
Wang F, Cao FL. Content and distribution patterns of rare earth elements in green tea from Jiangsu province [J]. J Nanjing Forest Univ (Nat Sci Ed), 2012, 36(4): 71-74.
- [16] 骆和东, 王文伟, 王婷婷, 等. 福建省地产茶叶中稀土元素的组成特征及分布模式的研究[J]. 卫生研究, 2014, 43(6): 953-958.  
Luo HD, Wang WW, Wang TT, *et al.* Study on the composition and distribution pattern of rare earth elements in tea leaves in Fujian province [J]. Chin Health Res, 2014, 43(6): 953-958.

(责任编辑: 武英华)

### 作者简介



丁明, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为林产品质量安全。

E-mail: dm2616@163.com