

doi: 10.12452/j.fxcxb.25102804

# 开心果和巴旦木中金属元素成分测定及原产地溯源研究

李波平<sup>1</sup>, 董洁<sup>1</sup>, 董建蕊<sup>2</sup>, 刘艳艳<sup>1</sup>, 侯颖焯<sup>1</sup>, 蔡翠玲<sup>1</sup>, 陈文锐<sup>1</sup>,  
庞世琦<sup>1</sup>, 曾广丰<sup>1\*</sup>

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623; 2. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026)

**摘要:** 该研究测定了70份坚果样品中58种金属元素的含量, 旨在建立开心果和巴旦木的原产地溯源方法。样品采用超级微波消解, 结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法进行元素分析。利用主成分分析(PCA)、偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)统计分析手段, 解析了不同产地坚果的元素特征分布规律, 并构建了产地判别模型。盲样验证结果表明: OPLS-DA溯源模型对未知样品产地判定的准确率较高, 其中美国巴旦木的鉴别准确率为90%, 美国开心果、伊朗开心果和澳大利亚巴旦木的鉴别准确率达到100%。该研究可为口岸坚果产品的产地精准鉴定及贸易监管提供可靠的技术依据。

**关键词:** 坚果; 金属元素; 原产地溯源; 统计手段; 判别模型

**中图分类号:** O657.3; O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0795-09

## Research on Identification and Origin Traceability of Metal Elements in Pistachios and Almonds

LI Bo-ping<sup>1</sup>, DONG Jie<sup>1</sup>, DONG Jian-rui<sup>2</sup>, LIU Yan-yan<sup>1</sup>, HOU Ying-ye<sup>1</sup>, CAI Cui-ling<sup>1</sup>,  
CHEN Wen-rui<sup>1</sup>, PANG Shi-qi<sup>1</sup>, ZENG Guang-feng<sup>1\*</sup>

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China; 2. Science and Technology Research Center of China Customs, Beijing 100026, China)

**Abstract:** The concentrations of 58 metal elements in 70 nut samples were determined to establish an origin traceability method for pistachios and almonds. The samples were digested using a super microwave digestion system and analyzed for elemental content via inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Multivariate statistical techniques, including principal component analysis (PCA), partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA), and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), were employed to elucidate the characteristic distribution patterns of elements in nuts from different geographical origins and to construct a discriminant model for origin identification. Blind validation results demonstrated that the OPLS-DA model achieved high accuracy in determining the origin of unknown samples, with identification accuracies of 90% for U. S. almonds, and 100% for U. S. pistachios, Iranian pistachios and Australian almonds. This research provides a reliable technical basis for the accurate origin authentication and trade regulation of nut products at ports.

**Key words:** nuts; metal elements; origin traceability; statistical techniques; discriminant model

坚果一直是被营养师推荐的健康零食<sup>[1]</sup>, 富含多种生物活性成分和营养素, 其所含宏量营养素主要为脂肪、蛋白质和碳水化合物, 微量营养素主要为矿物质和维生素<sup>[2]</sup>。坚果中还含有多酚类物质、酸类物质, 能够帮助预防心脑血管疾病、促进肠道健康、增强免疫系统的功能、控制体重等<sup>[2-5]</sup>。我国每年进口大量坚果, 来源地覆盖澳大利亚、美国、非洲和中东等多个地区。研究表明, 不同产地坚果中的活性物质和营养价值存在显著差异<sup>[6-7]</sup>。在进出口贸易中, 不同原产地的坚果适用税率差异较大。

收稿日期: 2025-10-28; 修回日期: 2026-01-12

基金项目: 海关总署科技计划项目(2022HK137); 广州海关科技计划项目(2023GZCK06)

\* 通讯作者: 曾广丰, 高级工程师, 研究方向: 食品安全分析, E-mail: zgf621@126.com

网络首发日期: 2026-02-14

因此准确鉴别产地信息对科学计税、提升通关效率、加强贸易监管具有重要意义。然而,产地信息无法通过感官手段识别,因此,亟需建立一种基于客观化学指标的准确、可靠的坚果产地鉴别方法。

金属元素成分分析是目前被广泛应用于食品溯源领域。GB 5009.268-2025《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[8]</sup>中,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)可实现多种元素同时检测,具有高灵敏度与高效性。近年来,联合ICP-MS、ICP-OES技术分析食品中特定元素含量,再结合主成分分析(PCA)、判别分析(DA)和人工神经网络(ANN)等化学计量方法对元素数据进行处理,已成为农产品和食品产地溯源鉴定中多元素含量分析的主要技术手段<sup>[9-25]</sup>。

本研究采用ICP-OES和ICP-MS定量技术,结合多元素关联分析、PCA、偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)、正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)等方法处理70份坚果中多元素数据,解析不同产地坚果的元素特征分布规律,构建了多元素含量分析的产地溯源鉴别模型。该研究有助于海关人员快速、准确完成进口坚果的生熟归类和原产地判定,对提高通关效率、实现科学计税及维护整体社会经济发展具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

70份坚果:以国内主要口岸抽样及海外市场自购相结合的方式收集了美国、澳大利亚、伊朗等产地的样品。口岸抽样样品以原产地证书等作为产地佐证材料,自购样品在原产地农场购买,以确保样品产地的真实性。本研究共收集开心果样品36个(K1~K8为伊朗产开心果;K9~K36为美国开心果,所有开心果样品均为未经调味加工的生干开心果),巴旦木样品34个(A1~A16为美国产巴旦木;A17~A34为澳大利亚产巴旦木,所有巴旦木样品均为未经调味加工的生干巴旦木)。所有样品均经粉碎后装入密封袋中,4℃保存备用。

UP级硝酸溶液(68%,苏州晶瑞化学股份有限公司);实验用水为去离子水(电阻率 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ,20℃);43种ICP-MS多元素标准溶液IV-ICP-MS-71A(10 mg/L)、多元素标准溶液IV-CCS-5(100 mg/L)(iNORGANic Ventures);Re、Rh、In ICP-MS稀土内标混标(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )购自上海安谱实验科技股份有限公司。含29种元素的ICP分析用GNM-M 292793-2013混合标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;含有Ba、Be、Ce、Co、Li、Mg、Rh、U的调谐液(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,美国珀金埃尔默仪器公司);其他所用试剂均为优级纯以上;氮气:99.99%以上。

所有玻璃器皿均用20%  $\text{HNO}_3$ 浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净,待用。

### 1.2 仪器与设备

ProBlend 匀浆机(飞利浦有限公司);MS 303TS/02型电子天平(美国梅特勒-托利多公司);Milestone 超级微波消解仪、赶酸仪(意大利Milestone公司);Milli-Q超纯水系统(Millipore公司);Agilent 8900电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦公司);PE Optima 8000电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE公司)。实验所用消化管为石英材质,尽量不使用玻璃材质器具。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品前处理与测定

样品前处理参考GB 5009.268-2025<sup>[8]</sup>,准确称取制备好的坚果样品0.5 g(精确至0.1 mg)置于微波消解消化管中,加入4 mL浓硝酸,静置30 min。静置结束后旋紧管盖,放入超级微波消解仪中,采用程序升温法进行超级微波消解,待消解完成后,取出内管于赶酸仪上130℃赶酸2 h,冷却至室温后用去离子水转移样品,定容至25 mL。采用同样方法制备试剂空白。消解液供上机检测。

本方法对坚果中Li、Be、B、Al、Si、Mn、Fe、Ni、Cu、Ga、Ge、As、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Ag、Cr、Cd、Cs、Co、Ba、Zn、P、Mg、Ca、Na、K、Sb、Sc、Sn、Sm、Ti、V、Rb、Y、Pd、I、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U共58种矿物元素进行测定,其中B、Mg、Al、Si、P、K、Ti、Mn、Zn 9种元素采用ICP-OES法,其余元素采用ICP-MS法,均采用外标法定量;ICP-MS法用内标元素Rh和In监测仪器稳定性,每个样品重复测定6次。

#### 1.3.2 数据处理和化学计量分析

将测得结果通过EXCEL归纳整理并导入SIMCA 14.1软件中,进行主成分分析、偏最小二乘法判

别分析、正交偏最小二乘法判别分析, 获得不同产地坚果中矿物质元素的含量分布规律, 构建坚果多元素含量分析产地溯源的鉴别模型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法准确度及精密度

配制一系列不同浓度对照品溶液, 考察方法线性范围。结果表明, 各元素在各自范围内线性良好( $r^2 > 0.999$ )。以空白溶液连续进样10次平均响应值的3倍为检出限, 58种元素的检出限为0.03~500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同一样品溶液测定6次, 所有元素浓度的相对标准偏差(RSD)小于5.0%, 说明仪器精密度良好。以K1样品为研究对象, 重复测定6次, 58种元素浓度的RSD均小于10%, 说明方法重复性良好。同时根据样品测定值进行了不同水平加标回收实验, 回收率为85.0%~109%, 说明方法具有良好的准确性(见表1)。

表1 K1样品检测结果、RSD及回收率( $n=6$ )

Table 1 Test results, RSDs and the recoveries of sample K1 ( $n=6$ )

| Element          | Precision/% | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | Average  | RSD/% | Spiked | Found | Recovery/% |
|------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|--------|-------|------------|
| B                | 0.95        | 13.8     | 13.4     | 14.2     | 14.6     | 13.8     | 14.1     | 14.0     | 3.0   | 10     | 24.9  | 109        |
| Mg <sup>+</sup>  | 1.45        | 0.121    | 0.120    | 0.123    | 0.121    | 0.123    | 0.124    | 0.122    | 1.3   | 0.05   | 0.175 | 106        |
| Al               | 2.20        | 3.99     | 4.29     | 4.14     | 4.26     | 4.21     | 4.35     | 4.21     | 3.0   | 2      | 6.14  | 96.5       |
| Si               | 0.83        | 56.9     | 57.3     | 58.2     | 61.7     | 60.8     | 64.2     | 59.9     | 4.8   | 10     | 68.9  | 90.0       |
| P <sup>+</sup>   | 1.09        | 0.481    | 0.464    | 0.474    | 0.480    | 0.482    | 0.489    | 0.478    | 1.8   | 0.05   | 0.525 | 94.0       |
| K <sup>+</sup>   | 0.19        | 0.998    | 1.01     | 1.02     | 1.03     | 1.00     | 0.983    | 1.01     | 1.7   | 0.05   | 1.05  | 80.0       |
| Ti               | 1.15        | 0.167    | 0.138    | 0.148    | 0.140    | 0.150    | 0.159    | 0.150    | 7.4   | 2      | 2.24  | 105        |
| Mn               | 0.48        | 9.01     | 8.74     | 8.36     | 8.41     | 8.92     | 8.64     | 8.68     | 3.0   | 10     | 19.3  | 106        |
| Zn               | 1.11        | 24.6     | 26.9     | 25.3     | 25.7     | 24.9     | 25.9     | 25.6     | 3.2   | 10     | 34.7  | 91.0       |
| Li               | 2.97        | 0.088 9  | 0.083 6  | 0.089 1  | 0.082 8  | 0.086 5  | 0.084 7  | 0.085 9  | 3.5   | 0.1    | 0.191 | 105        |
| Be <sup>**</sup> | 4.68        | 0.872    | 0.953    | 0.914    | 0.907    | 0.835    | 0.857    | 0.890    | 4.8   | 100    | 92    | 91.1       |
| Na               | 1.27        | 85.9     | 84.7     | 86.9     | 87.3     | 88.1     | 86.3     | 86.5     | 1.4   | 10     | 95.9  | 94.0       |
| Ca <sup>+</sup>  | 3.13        | 0.184    | 0.189    | 0.174    | 0.171    | 0.183    | 0.187    | 0.181    | 4.0   | 0.05   | 0.228 | 94.0       |
| Sc <sup>**</sup> | 2.67        | 87       | 79       | 92       | 85       | 89       | 99       | 89       | 7.6   | 100    | 180   | 91.0       |
| V                | 3.84        | 0.011 3  | 0.010 1  | 0.010 3  | 0.009 89 | 0.011 9  | 0.012 5  | 0.011 0  | 9.7   | 0.1    | 0.119 | 108        |
| Cr               | 1.88        | 0.042 1  | 0.042 5  | 0.044 1  | 0.042 4  | 0.045 3  | 0.042 7  | 0.043 1  | 2.9   | 0.1    | 0.138 | 94.9       |
| Fe               | 2.35        | 32.7     | 33.3     | 34.7     | 33.6     | 32.9     | 34.7     | 33.7     | 2.6   | 10     | 42.8  | 91.0       |
| Co               | 2.72        | 0.008 59 | 0.008 49 | 0.008 32 | 0.008 98 | 0.008 91 | 0.008 76 | 0.008 68 | 2.9   | 0.1    | 0.101 | 92.3       |
| Ni               | 2.39        | 0.871    | 0.853    | 0.861    | 0.891    | 0.834    | 0.859    | 0.862    | 2.2   | 0.1    | 0.971 | 109        |
| Cu               | 3.94        | 12.1     | 11.9     | 11.3     | 11.0     | 11.2     | 10.6     | 11.4     | 4.9   | 10     | 20.9  | 95.0       |
| Ga               | 2.26        | 0.030 3  | 0.031 6  | 0.029 9  | 0.029 1  | 0.028 9  | 0.029 7  | 0.030    | 3.3   | 0.1    | 0.117 | 87.0       |
| Ge <sup>**</sup> | 4.29        | 0.011    | 0.012    | 0.014    | 0.011    | 0.012    | 0.011    | 0.012    | 9.9   | 100    | 93    | 93.0       |
| As               | 1.54        | 0.007 43 | 0.007 29 | 0.007 64 | 0.007 48 | 0.007 59 | 0.007 54 | 0.007 5  | 1.7   | 0.1    | 0.098 | 90.5       |
| Se               | 0.99        | 0.055 4  | 0.055 2  | 0.055 3  | 0.055 3  | 0.055 8  | 0.055 1  | 0.055 4  | 0.44  | 0.1    | 0.142 | 86.6       |
| Rb               | 1.12        | 4.12     | 3.92     | 4.04     | 3.99     | 3.87     | 4.01     | 3.99     | 2.2   | 10     | 12.6  | 86.1       |
| Sr               | 2.97        | 25.4     | 26.3     | 28.1     | 25.8     | 27.3     | 27.5     | 26.7     | 4.0   | 10     | 35.9  | 92.0       |
| Y                | 1.63        | 0.003 42 | 0.003 61 | 0.003 59 | 0.003 68 | 0.003 49 | 0.003 52 | 0.003 5  | 2.6   | 0.1    | 0.099 | 95.5       |
| Zr               | 5.57        | 0.001 25 | 0.001 21 | 0.001 18 | 0.001 14 | 0.001 04 | 0.001 09 | 0.001 1  | 6.8   | 0.1    | 0.093 | 91.9       |
| Nb <sup>**</sup> | 1.84        | 0.511    | 0.604    | 0.623    | 0.534    | 0.579    | 0.502    | 0.559    | 9.0   | 100    | 96.3  | 95.7       |
| Mo               | 1.37        | 0.352    | 0.361    | 0.346    | 0.349    | 0.338    | 0.341    | 0.347    | 2.4   | 0.1    | 0.434 | 87.0       |
| Pd <sup>**</sup> | 1.69        | 0.98     | 1.03     | 1.05     | 0.99     | 1.01     | 1.10     | 1.03     | 4.3   | 100    | 95.4  | 94.4       |
| Ag <sup>**</sup> | 2.01        | 0.948    | 0.917    | 0.929    | 0.897    | 0.786    | 0.901    | 0.896    | 6.4   | 100    | 92.9  | 92.0       |
| Cd               | 1.03        | 0.001 35 | 0.001 39 | 0.001 28 | 0.001 31 | 0.001 24 | 0.001 29 | 0.001 31 | 4.1   | 0.1    | 0.102 | 101        |
| Sn               | 1.19        | 0.001 96 | 0.001 99 | 0.001 82 | 0.001 79 | 0.001 75 | 0.001 71 | 0.001 84 | 6.2   | 0.1    | 0.106 | 104        |
| Sb <sup>**</sup> | 2.23        | 0.36     | 0.39     | 0.34     | 0.37     | 0.44     | 0.36     | 0.38     | 9.3   | 100    | 94.1  | 93.7       |
| I                | 3.11        | 0.041 1  | 0.038 9  | 0.042 3  | 0.036 5  | 0.037 8  | 0.041 1  | 0.039 6  | 5.7   | 0.1    | 0.129 | 89.4       |
| Cs               | 2.09        | 0.004 46 | 0.004 39 | 0.004 27 | 0.004 18 | 0.004 35 | 0.004 55 | 0.004 4  | 3.0   | 0.1    | 0.097 | 92.6       |
| Ba               | 1.33        | 0.148    | 0.161    | 0.146    | 0.154    | 0.143    | 0.139    | 0.148    | 5.3   | 0.1    | 0.234 | 86.0       |
| La               | 4.19        | 0.003 96 | 0.003 92 | 0.003 81 | 0.003 78 | 0.003 84 | 0.003 94 | 0.003 88 | 1.9   | 0.1    | 0.094 | 90.1       |
| Ce               | 1.95        | 0.004 96 | 0.004 79 | 0.004 93 | 0.004 89 | 0.004 79 | 0.004 81 | 0.004 86 | 1.5   | 0.1    | 0.095 | 90.1       |
| Pr <sup>**</sup> | 4.27        | 0.56     | 0.52     | 0.49     | 0.46     | 0.48     | 0.45     | 0.49     | 8.3   | 100    | 85    | 84.5       |
| Nd               | 1.59        | 0.002 31 | 0.002 29 | 0.002 33 | 0.002 19 | 0.002 08 | 0.002 14 | 0.002 2  | 4.6   | 0.1    | 0.092 | 89.8       |
| Sm <sup>**</sup> | 1.18        | 0.46     | 0.41     | 0.39     | 0.44     | 0.38     | 0.38     | 0.41     | 8.2   | 100    | 88    | 87.8       |
| Eu <sup>**</sup> | 2.14        | 0.084    | 0.093    | 0.082    | 0.096    | 0.081    | 0.085    | 0.087    | 7.1   | 100    | 91    | 90.9       |
| Gd <sup>**</sup> | 3.56        | 0.51     | 0.49     | 0.47     | 0.52     | 0.46     | 0.41     | 0.48     | 8.4   | 100    | 87    | 86.5       |
| Tb <sup>**</sup> | 3.28        | 0.055    | 0.054    | 0.046    | 0.059    | 0.054    | 0.051    | 0.053    | 8.2   | 100    | 101   | 101        |
| Dy <sup>**</sup> | 4.47        | 0.62     | 0.59     | 0.66     | 0.57     | 0.54     | 0.59     | 0.60     | 7.0   | 100    | 94.9  | 94.3       |
| Ho <sup>**</sup> | 2.31        | 0.089    | 0.081    | 0.092    | 0.097    | 0.086    | 0.093    | 0.090    | 6.3   | 100    | 87.8  | 87.7       |
| Er <sup>**</sup> | 1.99        | 0.39     | 0.36     | 0.33     | 0.34     | 0.32     | 0.31     | 0.34     | 8.6   | 100    | 86.3  | 86.0       |
| Tm <sup>**</sup> | 2.38        | 0.048    | 0.052    | 0.051    | 0.045    | 0.057    | 0.045    | 0.049    | 9.3   | 100    | 90.2  | 90.2       |
| Yb <sup>**</sup> | 3.96        | 0.32     | 0.27     | 0.35     | 0.31     | 0.29     | 0.33     | 0.32     | 9.2   | 100    | 89.2  | 88.9       |

(续表 1)

| Element | Precision/% | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | Average | RSD/<br>% | Spiked | Found | Recov-<br>ery/% |
|---------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|--------|-------|-----------------|
| Lu**    | 4.43        | 0.029   | 0.028   | 0.031   | 0.032   | 0.029   | 0.028   | 0.030   | 5.6       | 100    | 85.9  | 85.9            |
| Hg**    | 4.79        | 0.73    | 0.67    | 0.64    | 0.63    | 0.69    | 0.58    | 0.66    | 7.9       | 100    | 88.7  | 88.0            |
| Tl**    | 3.96        | 0.28    | 0.32    | 0.31    | 0.25    | 0.27    | 0.26    | 0.28    | 9.9       | 100    | 85.5  | 85.2            |
| Pb      | 3.31        | 0.012 1 | 0.012 8 | 0.011 0 | 0.011 2 | 0.011 8 | 0.011 8 | 0.011 8 | 5.5       | 0.1    | 0.108 | 96.2            |
| Bi**    | 4.80        | 0.21    | 0.16    | 0.18    | 0.19    | 0.17    | 0.19    | 0.19    | 9.6       | 100    | 85.1  | 84.9            |
| Th      | 2.66        | 0.79    | 0.63    | 0.76    | 0.83    | 0.74    | 0.69    | 0.74    | 9.7       | 100    | 86.8  | 86.1            |
| U**     | 2.58        | 1.05    | 1.14    | 1.21    | 0.99    | 0.94    | 1.01    | 1.06    | 9.5       | 100    | 87.4  | 86.3            |

\*indicate the unit is  $10^{-2}(\text{g}/100\text{g})$ , \*\*indicate the unit is  $10^{-9} \text{ ng/kg}$ , the others are  $10^{-6} \text{ mg/kg}$ 

## 2.2 样品多元素分析

不同产地的坚果测定数据见表 2。本研究所测定的 58 种矿物元素涵盖了常量元素和微量元素，分析结果反映了不同产地巴旦木与开心果中矿物元素含量的差异。数据以均值±标准差( $X \pm SD$ )形式呈现。从表 2 数据可见，美国与澳大利亚产巴旦木在多数矿物元素含量上存在显著差异，反映出土壤成分、气候条件与农业管理措施对元素积累的影响。常量元素如 Mg、K、Ca 等有一定的差异；微量元素如 Zn、Cu、Mn、Se、As 和 Cd 等元素差异显著，Fe 和 Pb 则无明显差异。美国与伊朗开心果在矿物元素含量上表现出更明显的差异，尤其是常量元素与部分微量元素含量。常量元素如 Na、Mg、P 和 Ca 有一定的差异，但 K 差异不大；微量元素如 Fe、Zn、Cu、Mn、As、Cd、Se、Li 等差异显著。

表 2 不同产地坚果样品中矿物元素的含量

Table 2 Mineral element contents in nut samples from different regions

| No. | Element | Almond   |  | Pistachio  |  |
|-----|---------|--|--|--|--|
|     |         | AUS( $n=18$ )  | USA( $n=16$ )  | IRAN( $n=8$ )  | USA( $n=28$ )  |
|     |         | ( $X \pm SD$ )( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | ( $X \pm SD$ )( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | ( $X \pm SD$ )( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | ( $X \pm SD$ )( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
| 1   | Li      | 19.76±7.01   | 25.66±9.51   | 116.30±70.27   | 41.88±15.01  |
| 2   | Be      | 0.89±0.93  | 0.46±0.76  | 0.41±0.44  | 0.17±0.34  |
| 3   | B*      | 29.26±5.19   | 33.67±11.25  | 11.46±2.29   | 12.89±3.01   |
| 4   | Mg*     | 2914.84±70.22  | 2858.71±161.62                                       | 1224.38±124.60                                       | 1188.57±70.97  |
| 5   | Al*     | 2.26±2.12  | 3.90±3.61  | 2.15±1.65  | 0.47±0.97  |
| 6   | Si*     | 40.76±6.43   | 45.21±7.77   | 38.01±10.51  | 36.89±11.02  |
| 7   | P*      | 4980.92±225.65                                       | 4870.11±327.11                                       | 4446.25±299.55                                       | 4961.24±311.23                                       |
| 8   | K*      | 7709.21±249.88                                       | 8130.17±566.23                                       | 10968.63±905.18                                      | 10938.91±861.22                                      |
| 9   | Ca*     | 2642.46±176.27                                       | 2555.55±241.21                                       | 1219.25±265.78                                       | 1024.10±121.34                                       |
| 10  | Sc      | 0.06±0.27  | 0.07±0.27  | 0.18±0.34  | 0.04±0.16  |
| 11  | Ti*     | 0.18±0.11  | 0.31±0.19  | 0.10±0.04  | 0.06±0.03  |
| 12  | V       | 7.84±3.46  | 15.28±7.12   | 8.41±2.32  | 4.09±1.81  |
| 13  | Cr      | 52.21±39.78  | 217.94±209.11  | 33.63±8.93   | 68.73±76.35  |
| 14  | Mn*     | 31.53±3.12   | 21.27±4.06   | 8.77±1.79  | 11.92±2.03   |
| 15  | Fe*     | 47.31±3.26   | 47.08±6.56   | 27.89±4.75   | 46.82±5.18   |
| 16  | Co      | 114.16±66.65   | 53.23±22.16  | 6.22±1.90  | 29.72±16.18  |
| 17  | Ni*     | 0.65±0.06  | 1.16±0.52  | 0.53±0.17  | 0.79±0.19  |
| 18  | Cu*     | 9.88±1.35  | 12.65±2.65   | 7.87±1.89  | 13.78±1.51   |
| 19  | Zn*     | 38.52±4.22   | 33.99±6.41   | 29.87±3.65   | 23.50±2.38   |
| 20  | Ga*     | 0.89±0.16  | 0.58±0.19  | 0.02±0.01  | 0.15±0.06  |
| 21  | Ge      | 0.82±0.64  | 0.86±0.62  | 0.23±0.37  | 0.46±0.38  |
| 22  | As      | 6.23±1.08  | 17.90±16.22  | 88.17±96.83  | 45.32±18.76  |
| 23  | Se      | 14.33±8.59   | 19.01±5.43   | 49.14±13.95  | 124.99±40.12   |
| 24  | Rb*     | 2.46±0.33  | 12.27±5.07   | 3.96±2.34  | 17.34±5.18   |
| 25  | Sr*     | 19.66±3.13   | 12.88±1.88   | 22.03±4.39   | 4.21±1.21  |
| 26  | Y       | 2.05±1.08  | 1.83±0.97  | 1.36±0.97  | 0.68±0.23  |
| 27  | Zr      | 3.20±2.32  | 1.72±1.49  | 0.63±0.60  | 0.14±0.64  |
| 28  | Nb      | 0.45±0.25  | 1.03±0.69  | 0.31±0.15  | 0.19±0.12  |
| 29  | Mo*     | 0.59±0.19  | 0.43±0.17  | 0.14±0.09  | 0.23±0.07  |
| 30  | Pd      | 0.41±0.18  | 0.61±0.44  | 0.52±0.28  | 1.15±3.43  |
| 31  | Ag      | 0.91±0.23  | 2.71±1.08  | 1.14±0.60  | 0.46±0.10  |
| 32  | Cd      | 4.65±1.76  | 9.54±4.23  | 1.96±1.30  | 17.88±8.04   |
| 33  | Sn      | 3.35±9.66  | 0.21±0.78  | 0.39±0.74  | 0.31±1.10  |
| 34  | Sb      | 0.36±0.22  | 2.45±6.54  | 0.36±0.10  | 0.36±0.23  |
| 35  | I       | 23.32±21.21  | 40.91±57.87  | 26.54±12.93  | 21.32±20.08  |
| 36  | Cs      | 3.42±0.80  | 23.23±10.26  | 8.06±5.24  | 34.25±13.24  |
| 37  | Ba*     | 4.43±0.77  | 2.89±0.91  | 0.11±0.06  | 0.68±0.25  |
| 38  | La      | 2.73±1.46  | 3.21±1.67  | 3.51±2.94  | 1.50±1.81  |
| 39  | Ce      | 5.65±3.11  | 5.91±3.06  | 5.39±3.91  | 2.16±1.23  |
| 40  | Pr      | 0.59±0.35  | 0.53±0.33  | 0.29±0.13  | 0.15±0.06  |

(续表2)

| No. | Element | Almond   |  | Pistachio  |  |
|-----|---------|--|--|--|--|
|     |         | AUS( <i>n</i> =18)                                       | USA( <i>n</i> =16)                                       | IRAN( <i>n</i> =8)                                       | USA( <i>n</i> =28)                                       |
|     |         | ( $\bar{X} \pm SD$ )( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | ( $\bar{X} \pm SD$ )( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | ( $\bar{X} \pm SD$ )( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | ( $\bar{X} \pm SD$ )( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |
| 41  | Nd      | 2.32±1.47  | 2.03±1.15  | 1.17±0.60  | 0.54±0.22  |
| 42  | Sm      | 0.50±0.30  | 0.40±0.26  | 0.23±0.14  | 0.13±0.07  |
| 43  | Eu      | 0.21±0.06  | 0.16±0.07  | 0.05±0.03  | 0.04±0.02  |
| 44  | Gd      | 0.49±0.26  | 0.38±0.22  | 0.26±0.11  | 0.12±0.07  |
| 45  | Tb      | 0.05±0.04  | 0.04±0.03  | 0.02±0.02  | 0.01±0.01  |
| 46  | Dy      | 0.37±0.20  | 0.28±0.14  | 0.21±0.17  | 0.09±0.04  |
| 47  | Ho      | 0.07±0.05  | 0.06±0.04  | 0.04±0.03  | 0.01±0.01  |
| 48  | Er      | 0.21±0.12  | 0.17±0.09  | 0.15±0.09  | 0.08±0.04  |
| 49  | Tm      | 0.02±0.02  | 0.02±0.01  | 0.02±0.02  | 0.01±0.01  |
| 50  | Yb      | 0.15±0.09  | 0.14±0.07  | 0.11±0.09  | 0.04±0.02  |
| 51  | Lu      | 0.02±0.02  | 0.03±0.02  | 0.01±0.01  | 0.01±0.01  |
| 52  | Hg      | ND   | ND   | 0.45±0.50  | 0.09±0.25  |
| 53  | Tl      | 0.75±0.43  | 1.34±1.45  | 0.49±0.41  | 0.37±0.24  |
| 54  | Pb      | 7.56±8.03  | 7.86±7.53  | 8.46±2.95  | 5.22±5.62  |
| 55  | Bi      | 0.09±0.08  | 0.08±0.06  | 0.26±0.20  | 0.08±0.07  |
| 56  | Th      | 0.59±0.33  | 1.21±1.49  | 0.32±0.18  | 0.19±0.11  |
| 57  | U       | 0.06±0.06  | 1.58±0.94  | 0.74±0.34  | 0.61±0.38  |
| 58  | Na      | 11.69±2.76   | 14.68±6.46   | 76.42±21.72  | 24.56±16.15  |

\*indicates that the unit is  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; ND: not detected

### 2.3 产地溯源模型的构建

#### 2.3.1 主成分分析

2.3.1.1 开心果 选取36个开心果样品(美国28个, 伊朗8个)中58种元素的含量数据分组变量, 进行Z-score标准化, 消除量纲影响。PCA分析结果如表3所示, 前两个主成分累计解释了51.1%的总体方差。表3中, PC1主要贡献元素为: 正载荷的Na(0.53)、K(0.39)和P(0.37), 负载荷的Ca(-0.31)和Zn(-0.29); PC2主要贡献元素为: 正载荷的Al(0.35)和Ti(0.33), 负载荷的Rb(-0.41)和Cs(-0.38)。PCA得分图如图1所示。从图中观察到, 美国与伊朗样本在PC2轴上显示出较好的分离趋势。少量样本在两类交界区域存在重叠。美国样本在PC1上分布更广, 显示出更大的元素含量变异性; 伊朗样本在PC2上相对集中。通过载荷分析识别出对产地区分最重要的元素为: Na: 伊朗样本普遍显著高于美国样本( $p<0.001$ ); K: 伊朗样本略高但差异不显著( $p=0.056$ ); Zn: 伊朗样本显著高于美国样本( $p<0.01$ ); Rb: 美国样本显著高于伊朗样本( $p<0.001$ ); Al: 伊朗样本显著高于美国样本( $p<0.05$ )。对模型进行评估, 发现交叉验证准确率为83.3%; 混淆矩阵中美国样本的正确分类率为88.5%, 伊朗的正确分类率为87.5%。钠含量差异可能反映灌溉水质或土壤盐分差异, 铝含量差异可能与土壤矿物组成有关, 钾磷含量差异可能由施肥策略不同导致。

2.3.1.2 巴旦木 对数据进行预处理, 采用58种元素检测结果进行建模分析, 主成分分析结果见表4。累计前5个主成了解释了70.0%的总方差。主成分载荷分析结果显示, PC1主要受以下元素影响较大: 正载荷的K、Rb和B; 负载荷的Ca、Mg和Zn。PC2主要受以下元素影响较大: 正载荷的Mn、Al

表3 开心果主成分分析

Table 3 Principal component analysis of pistachios

| Principal component | Explain variance ratio/% | Cumulative explained variance ratio/% |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| PC1                 | 32.9                     | 32.9                                  |
| PC2                 | 18.2                     | 51.1                                  |
| PC3                 | 9.6                      | 60.7                                  |
| PC4                 | 6.2                      | 66.9                                  |

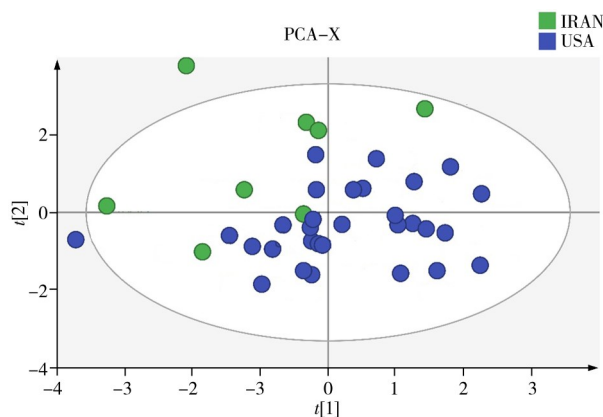


图1 开心果主成分分析PCA得分图

Fig. 1 PCA scores of elements in pistachios

表4 巴旦木主成分分析

Table 4 Principal component analysis of almonds

| Principal component | Explain variance ratio/% | Cumulative explained variance ratio/% |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| PC1                 | 32.6                     | 32.6                                  |
| PC2                 | 15.8                     | 48.4                                  |
| PC3                 | 9.2                      | 57.6                                  |
| PC4                 | 7.1                      | 64.7                                  |
| PC5                 | 5.3                      | 70.0                                  |

和 Fe; 载荷的 Cu、Zn 和 Ba。通过前两个主成分的得分图(图 2)可以观察到, 美国和澳大利亚的巴旦木样本在主成分空间中有一定程度的分离趋势。美国样本在 PC1 上普遍得分较高, 与 K、Rb、Na、B 等元素的含量较高相关。澳大利亚样本在 PC2 上部分样本得分较高, 与 Mn、Al 等元素的含量相关。得分图存在部分重叠区域, 表明两国产地巴旦木在元素组成上有相似性。分析关键差异元素, 发现以下元素在产地区分中起重要作用: K 和 Rb: 美国样本平均含量显著高于澳大利亚样本; B: 美国样本含量较高; Mn 和 Al: 部分澳大利亚样本含量较高; Ca 和 Mg: 澳大利亚样本平均含量相对较高。基于多元素分析的主成分分析可以部分区分美国和澳大利亚产的巴旦木, K、Rb、B、Mn 等元素是关键的产地判别指标。

### 2.3.2 偏最小二乘法判别分析

2.3.2.1 开心果 将数据进行预处理, 对 58 个有效的元素变量进行分析。PLS-DA 分析结果如下:

模型性能评估参数, 解释方差:  $X$  变量解释方差( $R^2X$ ): 0.42;  $Y$  变量解释方差( $R^2Y$ ): 0.89; 预测能力( $Q^2$ ): 0.85。交叉验证结果显示, 模型正确分类率: 91.7%; 灵敏度(识别伊朗样本): 87.5%; 特异性(识别美国样本): 92.9%。变量重要性分析(VIP): 最重要的 10 个判别变量依次为: Na、K、Rb、B、Mg、Al、Mn、Ca、Fe、Cu。

鉴定模型得分图如图 3 所示, 通过前两个潜在变量的得分图可以观察到: 伊朗和美国的开心果样本在 PLS-DA 空间中得到明显的分离。美国样本在第一个潜变量(LV1)上得分较高, 主要与 K、Rb 等元素含量相关。伊朗样本在第二个潜变量(LV2)上部分样本得分较高, 与 Na、Mn、Al、Fe 等元素含量相关。仅有少量样本位于重叠区域, 表明模型具有良好的判别能力。通过分析 VIP 值和载荷图, 发现以下元素在产地区分中起重要作用。美国样本含量较高的元素: Rb 明显高于伊朗样本; B 含量较高。伊朗样本含量较高的元素: Na 和 Li 含量显著高于美国样本; Mn 部分样本含量显著高; Al 平均含量较高。对模型判别结果解释如下: PLS-DA 模型表现出良好的判别能力( $Q^2=0.85$ ), 交叉验证准确率高达 91.7%, 表明多元素指纹可以有效区分伊朗和美国产的开心果。美国开心果的特征是 K、Rb 等金属元素含量较高, 这可能与美国某些种植区的土壤成分或施肥方式有关。伊朗开心果的特征是 Na、Li 和 Al 含量较高, 可能反映了伊朗种植区的土壤矿物组成特点。模型验证与稳定性通过置换检验实验进行, 200 次置换检验显示  $p < 0.001$ , 排除过拟合可能。所有  $VIP > 1$  的变量均通过显著性检验( $p < 0.05$ )。

以上结果表明多元素分析结合 PLS-DA 分析可以有效区分伊朗和美国产的开心果, 准确率超过 90%。该方法可应用于开心果质量控制和产地真实性验证, 为市场监管提供科学依据。

2.3.2.2 巴旦木 对多元素数据进行预处理, 对 58 个有效元素变量进行分析, 其 PLS-DA 模型得分图见图 4。模型性能指标  $R^2X$  为 0.57,  $R^2Y$  为 0.88,  $Q^2$  为 0.85, 交叉验证正确率为 94.1%, 灵敏度(识别美国样本)为 93.8%, 特异性(识别澳大利亚样本)为 94.4%。LV1 解释方差为 60.5%, LV2 解释方差为 25.6%。VIP 分析结果显示:  $VIP > 1.5$  的金属判别元素依次为: K、Rb、B、Ca、Mg、Al、Mn、Na、

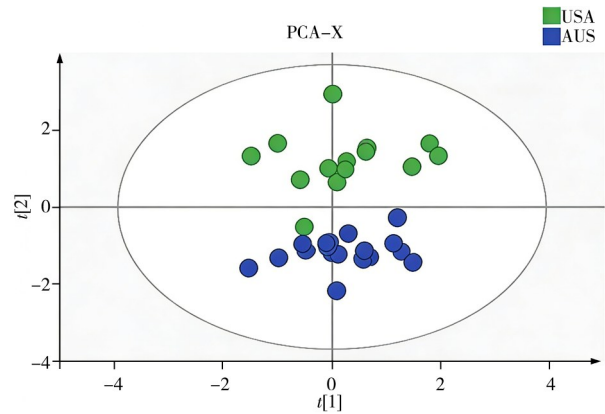


图 2 巴旦木主成分分析得分图  
Fig. 2 PCA scores of elements in almonds

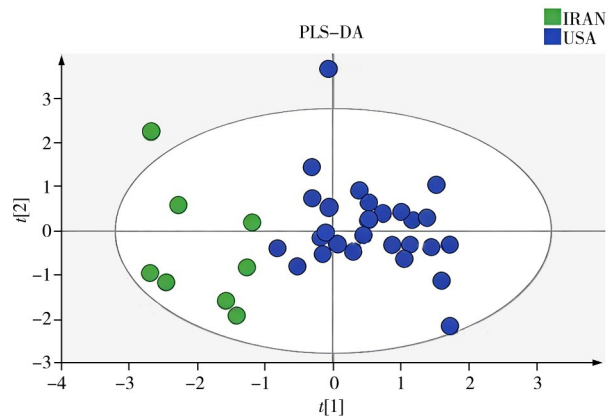


图 3 开心果偏最小二乘法判别分析得分图  
Fig. 3 Score chart of partial least squares discriminant analysis for pistachios

Zn、Cu。得分图上美国样本集中在LV1负半轴，澳大利亚样本集中在LV1正半轴。

美国巴旦木显著偏高的元素有K、Rb和B，可能原因是美国加州土壤富含钾元素，当地农业施肥实践差异以及气候条件影响元素吸收。澳大利亚巴旦木显著偏高元素有Ca、Mg和Zn，可能原因是澳大利亚土壤矿物组成特点、干旱气候条件下的元素积累以及品种差异导致的元素吸收特性等。以上结果都表明巴旦木具有元素地域性差异。

模型验证与稳定性通过置换检验实验进行，200次置换检验显示 $p < 0.001$ ，排除过拟合可能。所有VIP>1的变量均通过显著性检验( $p < 0.05$ )。PLS-DA模型能有效区分美国和澳大利亚产巴旦木，准确率达94.1%。K、Rb、B是美国产巴旦木的特征元素；Ca、Mg、Zn是澳大利亚产巴旦木的特征元素。该分析方法可作为巴旦木产地真实性鉴别的可靠技术手段，为溯源和质量控制提供科学依据。

### 2.3.3 正交偏最小二乘法判别分析

2.3.3.1 开心果 对采集的开心果多元素检测数据进行正交偏最小二乘法判别分析，以区分不同产地的开心果样品。数据包含8个伊朗样品和28个美国样品的58种元素含量，得分图见图5。模型性能指标为 $R^2X=0.766$ 、 $R^2Y=0.895$ 、 $Q^2=0.855$ 。置换检验结果显示，200次置换检验 $p < 0.001$ ，排除过拟合可能。变量重要性分析VIP值排名前15的金属元素依次如下：Na、Rb、K、B、Ca、Mn、Ba、Si、Al、Zn、Se、Cu、Mg、Fe、Ni，见图6。载荷图解析第一主成分( $t[1]$ )解释了65.7%的X变量变异和83.7%的Y变量变异。正方向的美国样品关联元素为Rb、K、B等；负方向的伊朗样品关联元素为Na、Ca、Ba、Si、Al等。金属元素分布特征显示，右上象限的K和Rb与美国样品强正相关，左上象限的Ca和Si与伊朗样品特征相关；中心区域的元素如Hg对分类贡献不显著。

产地判别特征元素为：美国开心果特征元素显著富集的是Rb和K，典型元素组合为Rb-K-B-Zn；伊朗开心果的特征是Na、Ca、Si和Al含量较高，特征元素组合是Na-Ca-Si-Al-Mg。这可能与当地石灰岩母质土壤有关。模型验证准确率结果显示，交叉验证准确率为91.7%。该OPLS-DA模型通过58种元素指纹成功构建了可靠的产地判别系统，关键差异元素反映了不同地理环境对矿质元素吸收的显著影响。美国开心果表现出典型的钷富集特征，而伊朗样品则显示钠、钙、硅优势模式，为开心果地理溯源提供了有效的化学指纹方法。模型预测能力优异( $Q^2 > 0.8$ )，可用于产地溯源验证。

2.3.3.2 巴旦木 对采集的巴旦木多元素检测数据进行正交偏最小二乘法判别分析，以区分不同产地

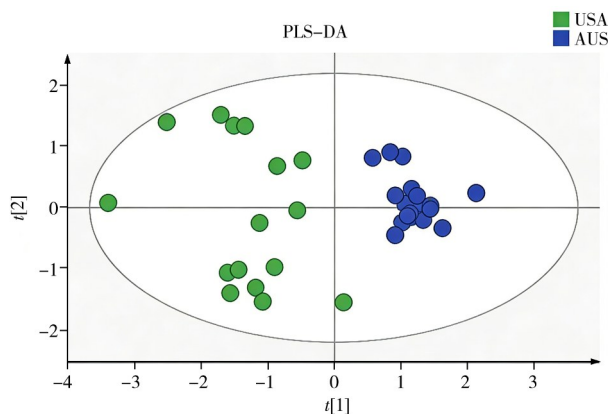


图4 巴旦木偏最小二乘法判别分析得分图

Fig. 4 Score chart of partial least squares discriminant analysis for almonds

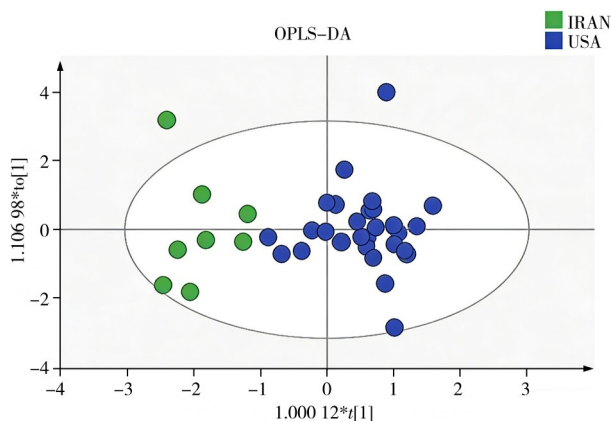


图5 开心果正交偏最小二乘法判别分析得分图

Fig. 5 Score chart of orthogonal partial least squares discriminant analysis for pistachios

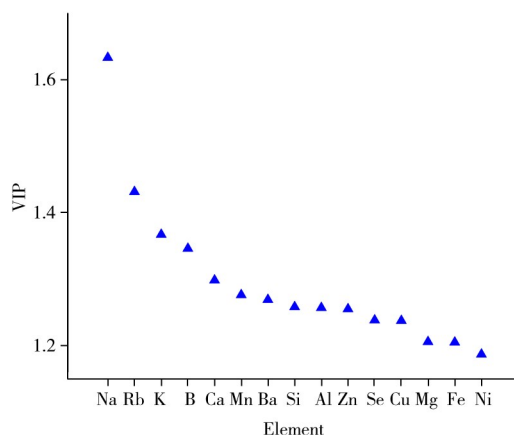


图6 开心果正交偏最小二乘法判别分析变量VIP值  
Fig. 6 VIP of orthogonal partial least squares discriminant analysis for pistachios

的巴旦木样品。数据包含 16 个美国样品和 18 个澳大利亚样品的 58 种元素含量, 得分图见图 7。模型性能指标  $R^2X=0.715$ ,  $R^2Y=0.885$ ,  $Q^2=0.836$ 。置换检验结果显示, 200 次置换检验  $p<0.001$ , 排除过度拟合可能。VIP 值排名前 15 的金属元素依次为: Rb、K、B、Mn、Ba、Si、Al、Na、Zn、Ca、Se、Cu、Mg、Fe、Ni, 见图 8。载荷图显示, 第一主成分( $t[1]$ )解释了 63.5% 的  $X$  变量变异和 83.1% 的  $Y$  变量变异。美国样品关联元素为 Rb、K、B 等, 澳大利亚样品关联元素为 Mn、Ba、Si 等。金属元素分布特征如下, Rb 和 K 与美国样品强正相关。Mn 和 Ca 与澳大利亚样品特征相关。

综上, 美国巴旦木特征元素显著富集的有 Rb、K、B 和 Zn, 可能反映了富钾土壤环境和特定施肥策略; 澳大利亚巴旦木中 Mn 和 Ca 含量高, 特征元素组合为 Mn-Ca-Si-Al, 这可能与当地玄武岩母质土壤有关。验证准确率结果显示, 交叉验证准确度为 91.2%。

该 OPLS-DA 模型通过 58 种元素指纹成功构建了可靠的产地判别系统, 关键差异元素反映了不同地理环境对矿质元素吸收的长期影响, 为巴旦木地理溯源提供了有效的化学计量学方法。

### 2.3.4 两国预测模型优化与盲样验证

比较上述 3 种建模分析结果可知, 正交偏最小二乘法模型对于两国来源坚果的区分度较好。根据分析结果, 选择 VIP 大于 1 的部分变量(开心果保留的元素为: Rb、K、Na、B、Zn、Ca、Si、Mg。巴旦木保留的元素为: Rb、K、B、Ca、Mg、Mn、Zn)建模, 最终的 OPLS-DA 模型见图 9 和图 10。两个模型可分别显著区分美国和伊朗的开心果样品以及美国和澳大利亚的巴旦木样品。为了进一步验证坚果产地溯源鉴定模型的判定准确度, 实验选择开心果和巴旦木盲样样品各 10 个进行验证, 验证结果表明, 美国开心果鉴别准确度为 100%, 伊朗开心果鉴别准确度为 100%, 美国巴旦木鉴别准确度为 90%, 澳大利亚巴旦木鉴别准确度为 100%。

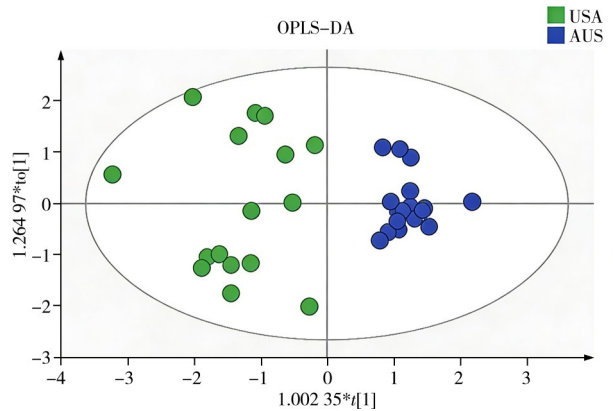


图 7 巴旦木正交偏最小二乘法判别分析得分图  
Fig. 7 Score chart of orthogonal partial least squares discriminant analysis for almonds

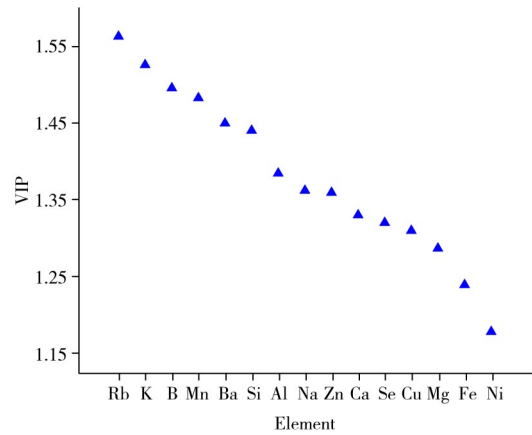


图 8 巴旦木正交偏最小二乘法判别分析变量 VIP 值  
Fig. 8 VIP of orthogonal partial least squares discriminant analysis for almonds

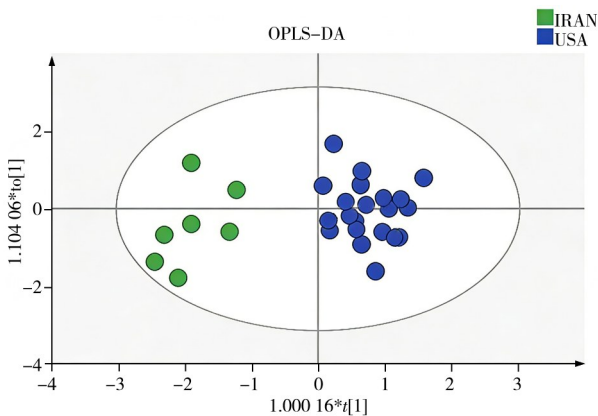


图 9 美国与伊朗开心果多元素 OPLS-DA 产地溯源鉴定模型  
Fig. 9 Multi element OPLS-DA origin traceability identification model for pistachios in the United States and Iran

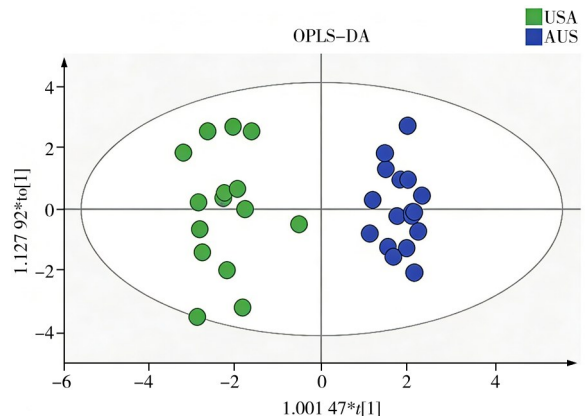


图 10 美国与澳大利亚巴旦木多元素 OPLS-DA 产地溯源鉴定模型  
Fig. 10 Multi element OPLS-DA origin traceability identification model for almonds in the United States and Australia

### 3 结 论

通过分析不同国家地区的坚果样品中58种矿物质元素的含量,构建了坚果多元素含量分析的PCA、PLS-DA和OPLS-DA产地溯源鉴定模型,对比发现,OPLS-DA模型可显著区分不同国家的开心果和巴旦木坚果样品。盲样验证结果表明,美国开心果鉴别准确度为100%,伊朗开心果鉴别准确度为100%,美国巴旦木鉴别准确度为90%,澳大利亚巴旦木鉴别准确度为100%。结果表明:基于58种元素指纹结合OPLS-DA建模的策略,能够高效、准确地实现开心果和巴旦木的产地判别,为口岸坚果产品的快速通关和精准监管提供了可靠的技术方案。

#### 参考文献:

- [1] Wang Y, Zhang S M, Li L X. *Sci. Lifestyle*(王燕,张淑梅,李丽霞.科学生活), **2025**, 1(38): 66-67.
- [2] Zhang X, Liu J Y, Huang X S. *J. Food Saf. Qual.*(张翔,刘锦宜,黄雪松.食品安全质量检测学报), **2017**, 8(7): 2606-2614.
- [3] Qi L L. *Mod. Food*(齐路路.现代食品), **2019**, (1): 62-63.
- [4] Zhang S G. *Mod. Food*(张书光.现代食品), **2019**, (8): 123-125.
- [5] Zhao J B, Li C Y, Zhao B H, Qiu W Z. *China Food Ind.*(赵锦波,李春颖,赵柏辉,邱玮臻.中国食品工业), **2023**, (24): 69-73.
- [6] Zhang T, Xu P, Wei Y R, Song H Y, He P, Wei Z J, Sun J D, Wang W L. *China Trop. Agric.*(张涛,许鹏,韦媛荣,宋海云,贺鹏,韦哲君,孙嘉笛,王文林.中国热带农业), **2023**, (6): 50-59.
- [7] Zhang T, Song H Y, Tu X H, He P, Chen X, Wei Z J, Zheng S F, Wang W L. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.*(张涛,宋海云,涂行浩,贺鹏,陈茜,韦哲君,郑树芳,王文林.中国粮油学报), **2025**, 40(5): 135-143.
- [8] GB 5009.268-2025. National Food Safety Standard-Determination of Multiple Elements in Food.National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中多元素的测定.中华人民共和国国家标准).
- [9] Oroian M, Prisacaru A, Hretcanu E C, Stroe S G, Leahu A, Buculei A. *Int. J. Food Prop.*, **2016**, 19(8): 1825-1836.
- [10] Habte G, Hwang I M, Kim J S, Hong J H, Hong Y S, Choi J Y, Nho E Y, Jamila N, Khan N, Kim K S. *Food Chem.*, **2016**, 212: 512-520.
- [11] Shi Y F, Wu L C, Shi Y Z. *J. Zhejiang Agric. Sci.*(石伊凡,吴连成,石元值.浙江农业科学), **2017**, 58(9): 1541-1545.
- [12] Lu B X, Ma N, Wang X, Zhang D J. *Food Sci.*(鹿保鑫,马楠,王霞,张东杰.食品科学), **2018**, 39(8): 288-294.
- [13] Zhang Y, Li J Q, Li T, Liu H G, Wang Y Z. *Spectrosc. Spectral Anal.*(张钰,李杰庆,李涛,刘鸿高,王元忠.光谱学与光谱分析), **2018**, 38(10): 3070-3076.
- [14] Lin X, Wang L, Lan S S, Wei M Q, Sha L J, Yin B L, Du L J, Liu H C. *Mod. Food Sci. Technol.*(林昕,王丽,兰珊珊,魏茂琼,沙凌杰,尹本林,杜丽娟,刘宏程.现代食品科技), **2018**, 34(8): 231-239.
- [15] Wang J, Huang W X, Li M, Xu X M, Liang X X, Huang H Y. *Chin. J. Food Hyg.*(王晶,黄伟雄,李敏,许秀敏,梁旭霞,黄泓耀.中国食品卫生杂志), **2018**, 30(1): 68-73.
- [16] Yao Q H, Yan S A, Zhang B L, Lin X X, Su H G, Lin Q. *J. Food Saf. Qual.*(姚清华,颜孙安,张炳铃,林香信,苏火贵,林虬.食品安全质量检测学报), **2018**, 9(2): 265-269.
- [17] Wu Z, Li H, Yang Y, Tan H J, Zhan Y, Jia F X, Li X B, Wang F Q. *Food Sci.*(吴振,李红,杨勇,谭红军,詹永,贾凤霞,李孝彬,王福强.食品科学), **2019**, 40(16): 213-219.
- [18] Lu B X, Ma N, Wang X, Li C N, Qian L L, Zhang D J. *Food Sci.*(鹿保鑫,马楠,王霞,李超楠,钱丽丽,张东杰.食品科学), **2019**, 40(4): 338-344.
- [19] Huang L Y, Fan D J, Zhang Y X, Meng C Y, Gu J. *Chin. J. Anal. Chem.*(黄丽英,范栋杰,张月星,孟春英,顾捷.分析化学), **2019**, 47(3): 439-446.
- [20] Lu L, Liu Q, Ding B, Li Z Y, Li B P, Guan L J, Xie X N. *J. Instrum. Anal.*(卢丽,刘青,丁博,李志勇,李波平,关丽军,谢湘娜.分析测试学报), **2020**, 39(2): 219-226.
- [21] Lu L, Ding B, Liu Q, Li Z Y, Li C, Guan L J, Li B P, Liu Y Y, Chen S J. *J. Food Saf. Qual.*(卢丽,丁博,刘青,李志勇,李聪,关丽军,李波平,刘艳艳,陈少杰.食品安全质量检测学报), **2021**, 12(24): 436-444.
- [22] Zhang J X, Wang X, Dong X F, Ye Q N, Guo Y E, Peng T T, Yin P P, Li H Y, Shi X F. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.*(张家旭,王信,董学风,叶倩女,郭玉儿,彭腾腾,尹盼盼,李海燕,石晓峰.中国无机分析化学), **2023**, 13(3): 278-285.
- [23] Xu Z L, Zhang X Q. *J. Food Saf. Qual.*(徐芝亮,章新泉.食品安全质量检测学报), **2024**, 15(4): 186-193.
- [24] Peng T, Sun X, Shi L X, Wang X Z, Chen T, Zhu R Y, Zhang J, Wu Z, Zhang J J, Bai X, Jia R L. *J. Food Saf. Qual.*(彭涛,孙雪,史立学,王行智,陈婷,朱仁愿,张婕,吴振,张菁菁,白雪,贾汝玲.食品安全质量检测学报), **2024**, 15(15): 217-225.
- [25] Liu C, Zhang C H, Huang F, Zhou X, Luo H T, Wu H Q. *J. Instrum. Anal.*(刘畅,张春华,黄芳,周熙,罗辉泰,吴惠勤.分析测试学报), **2025**, 44(9): 1964-1970.