

大豆产地溯源技术研究进展

许明明^{1,2}, 黄蓬英², 潘丽蓉², 袁文萱², 吴媛², 吴浩³, 沈桂平³,
徐敦明^{1,2*}, 庞杰¹

(1. 福建农林大学 食品科学学院, 福建 福州 350002; 2. 厦门海关技术中心, 福建 厦门 361026;
3. 厦门大学 电子科学与技术学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 贸易摩擦引起的关税差异, 使大豆进口成本结构发生显著变化, 利益驱动下产地造假、品种掺混等违法行为频发, 对海关监管与消费者健康构成双重威胁。建立精准、高效的大豆产地溯源技术体系, 已成为保障进口大豆质量与安全及产业可持续发展的迫切需求。近年来, 色谱、质谱、色谱-质谱联用技术、核磁共振与光谱技术在提升大豆产地溯源的选择性和灵敏度等方面展现出良好的应用潜力。该文系统梳理了上述四类技术的研究进展, 从技术原理、应用案例、优势局限等多个维度进行综述, 旨在为建立大豆产地溯源技术体系提供理论参考。

关键词: 大豆; 产地溯源; 色谱; 质谱; 色谱-质谱联用; 核磁共振; 光谱

中图分类号: O657.7; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-1123-10

Research Progress on Soybean Origin Traceability Techniques

XU Ming-ming^{1,2}, HUANG Peng-ying², PAN Li-rong², YUAN Wen-xuan², WU Yuan²,
WU Hao³, SHEN Gui-ping³, XU Dun-ming^{1,2*}, PANG Jie¹

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Technical Center of Xiamen Customs, Xiamen 361026, China; 3. School of Electronic Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Trade friction-induced tariff differentials have significantly altered the cost structure of soybean imports, driving fraudulent practices such as origin mislabeling and variety adulteration. These violations pose dual threats to customs supervision and consumer health. Establishing an accurate and efficient technical system for soybean origin traceability has thus become an urgent necessity to safeguard the quality and safety of imported soybeans and to support the sustainable development of the industry. In recent years, chromatographic techniques, mass spectrometry, chromatography-mass spectrometry hyphenated techniques, nuclear magnetic resonance, and spectroscopic methods have demonstrated promising application potential in enhancing the selectivity and sensitivity of soybean origin traceability. This paper systematically reviews the research progress of the aforementioned four categories of techniques, offering a comprehensive overview from the perspectives of technical principles, application cases, advantages, and limitations. The aim is to provide a theoretical reference for the development of a robust soybean origin traceability system.

Key words: soybean; geographical origin traceability; chromatography; mass spectrometry; chromatography-mass spectrometry; nuclear magnetic resonance; spectroscopy

大豆(*Glycine max*(L.) Merr.)是全球交易量第四大的农作物, 也是我国进口依存度最高的粮油品种之一。2024年我国大豆进口量突破1.05亿吨, 其中自巴西、美国、阿根廷三国进口的占比超过九成。然而, 中美贸易摩擦持续推高美国大豆进口关税, 使其到岸成本显著高于南美大豆。利益驱动下, 部分贸易商通过产地造假、品种掺混、转基因属性瞒报等手段规避关税差额, 严重扰乱进口贸易秩序。2025年4月, 我国海关查获30万吨伪装成阿根廷大豆入境的货物; 同年3月, 三家美国企业对华出口资质因麦角与种衣剂残留问题被暂停。上述事件不仅暴露了现行监管体系在农产品真实性鉴别环节的

收稿日期: 2025-12-02; 修回日期: 2026-01-21

基金项目: 海关总署科研项目(2025HK067)

*通讯作者: 徐敦明, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全, E-mail: Dunmingxu@163.com

网络首发日期: 2026-03-04

薄弱性,更对消费者健康与公平贸易构成实质性威胁。

产地造假行为的隐蔽性与技术对抗性持续升级。传统以单证审核、形态鉴别为核心的通关查验手段,已难以应对经过人为干预的复杂掺假样本。在此背景下,建立精准、高效、可标准化的大豆产地溯源技术体系,已成为保障进口大豆质量安全、维护关税政策严肃性的迫切需求。本文聚焦色谱、质谱、色谱-质谱联用、核磁共振与光谱技术,综述其在大豆产地溯源中的研究进展。

产地溯源研究已广泛应用于中药材、区域特色与地标产品等领域,用以保障食品、药品安全,推动产业升级与产品品质提升。当前,大豆产地溯源的技术原理,包括大豆的稳定同位素组成、矿物质含量及代谢物谱图等内在特征,均与其生长地域的气候条件、土壤母质、耕作制度存在稳定的关联性^[1-2](图1)。这种“地理指纹”难以通过后期加工或掺伪手段完全复制,因而可作为产地判别的客观依据。近年各类分析技术持续发展,应用于农产品产地溯源的分析技术涵盖色谱、质谱、光谱、核磁共振、DNA分子标记及传感器技术等多个领域^[3]。各类方法在分析精度、检测通量、成本投入、模型泛化能力等方面呈现显著差异,尚无单一技术可同时兼顾实验室确证与口岸快速筛查的双重需求。

近年来,色谱、质谱、核磁共振与光谱技术在大豆产地溯源领域积累了大量研究数据,部分成果已具备向检测标准转化的潜力。然而,现有综述多聚焦于单一技术门类的原理性介绍,缺乏对多技术协同逻辑与应用场景适配性的系统梳理。基于此,本文系统检索并分析近十年国内外相关文献,聚焦上述4类技术,从技术原理、应用案例、优势局限等多个维度进行综述,旨在为构建大豆产地溯源技术体系提供理论参考。

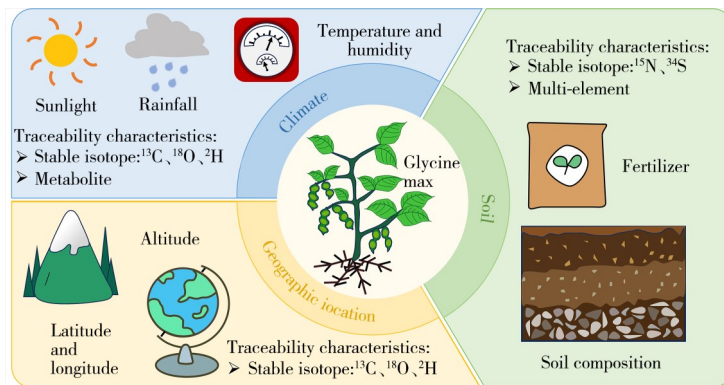


图1 影响大豆稳定同位素比例、多元素和代谢物谱的不同因素

Fig. 1 Factors affecting the stable isotope ratios, multi-elements, and metabolite profiles of soybeans

1 色谱技术在大豆溯源中的应用

色谱法是一类基于混合物中各组分在固定相与流动相间分配系数的差异实现高效分离的核心分析技术,具有分离度佳、灵敏度高、定性与定量精准等优势^[4]。依据流动相类型及分离机制差异,高效液相色谱与气相色谱是当前大豆产地溯源研究中应用最广泛的两种色谱模式,二者在适用分析物、样品前处理要求及检测通量等方面形成明确互补。

1.1 高效液相色谱及其应用

高效液相色谱(HPLC)及超高效液相色谱(UHPLC)适用于非挥发性、热不稳定性组分的分离分析^[5]。在大豆溯源研究中,HPLC/UHPLC主要靶向异黄酮、可溶性糖、生育酚等次生代谢产物与营养成分^[6]。

Azam等^[7]通过对比中美两国主栽品种发现,美国大豆的总可溶性糖及总异黄酮含量显著高于中国品种;Desta等^[8]进一步证实,韩国大豆的总异黄酮含量明显高于美国、中国及日本大豆。上述研究表明,异黄酮可作为跨国/跨洲际大豆产地的有效判别指标。然而,该类指标在同国内不同生态区的泛化能力较弱,且受品种遗传背景干扰显著。孙向东等^[9]针对黑龙江大豆与进口大豆(美国、巴西、阿根廷)的对比分析显示,黑龙江大豆蔗糖的平均含量低于进口样品,但部分本土品种(如黑河43)蔗糖含量极高,甚至超过进口大豆平均水平。这一研究提示,糖类指标在产地溯源中的应用需要结合其他指标协同判定。生育酚是另一类具有产地溯源潜力的脂溶性功能组分。Ghosh等^[10]采用反相HPLC技术,

对中国北方、黄淮海、南方三大生态区1 151份大豆种质进行生育酚谱系统分析,明确了不同产地大豆生育酚的分布规律,并指出生育酚的地域差异具有稳定的遗传基础。该研究为大尺度生态区划下的产地判别提供了可量化的化学计量学依据。

1.2 气相色谱及其应用

不同产区和气候条件下大豆的风味特性存在显著差异。气相色谱(GC)适用于挥发性、热稳定性组分的分离分析^[5]。在大豆产地溯源领域,GC主要用于脂肪酸谱的测定。脂肪酸组成受品种成熟度、栽培年份及气候条件影响,在邻近产区或相同品种背景下易出现重叠,单独作为溯源指标的稳健性有限^[11]。卢锡纯^[12]采用脂肪酸指纹技术,以棕榈酸、硬脂酸、十七烷酸、顺-13-十八烯酸、花生酸5种脂肪酸为特征指标,对黑龙江北安、哈尔滨、建三江、齐齐哈尔4地大豆进行产地判别,所建模型鉴定准确率达97.7%,交叉检验准确率93.2%,验证了脂肪酸指纹在省域内产区识别中的可行性。为突破单一脂肪酸指标的泛化瓶颈,研究者尝试将脂肪酸数据与矿质元素含量进行多维度特征融合。王靖会等^[13]以“九三大豆”核心产区与毗邻的绥化地区的大豆为研究对象,测定13种矿物质元素以及5种脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸)含量,经特征级融合后构建支持向量机(SVM)模型,产地鉴别准确率达95.38%,有效解决了邻近产地大豆混淆的难题。Cui等^[14]采用同类方法将产地扩展至北方四大主产省,基于测定的17种元素含量及上述5种脂肪酸含量,建立的偏最小二乘判别分析(PLS-DA)模型的预测能力达89.9%。以上两项研究共同验证了有机脂肪酸与无机矿物元素的跨维度融合可有效补偿单一指标的信息缺损,是提升邻近产区溯源模型稳定性的重要路径。

2 质谱技术在大豆溯源中的应用

质谱技术通过测量离子质荷比实现物质组成与结构的精准解析,其高灵敏度、高选择性及多元素/多化合物同步检测能力,使之成为农产品产地溯源的核心技术平台之一。依据离子源与质量分析器类型差异,应用于大豆产地溯源的质谱技术主要分为同位素质谱、电感耦合等离子体质谱与基质辅助激光解吸电离质谱3类,分别从稳定同位素指纹、矿质元素组成及分子空间分布3个互补维度捕获产地地理信息。

2.1 同位素质谱(IRMS)及其应用

IRMS通过精确测定碳、氮、氢、氧、锶等元素的稳定同位素比值,捕获作物生长环境的气候、水、土壤及农业措施信息,是农产品产地溯源领域应用最成熟的技术之一^[15-18]。轻稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$)主要反映光合途径、水分利用效率与施肥强度;重稳定同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)因与土壤母质直接关联,可作为区域地质指纹^[19]。Oh等^[20]测定了韩国、中国大豆及埃及鹰嘴豆的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比值,发现韩、中两国大豆的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 比值无统计学差异,认为差异源于栽培纬度相关的地理环境,未能解决邻近产区判别难题。Wu等^[21]针对黑龙江、山东、江苏三省的谷物研究显示, $\delta^{13}\text{C}$ 值在不同产地间存在显著差异,而 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分布混乱,推测其受氮肥施用干扰,无产地特异性。上述两项研究均认为 $\delta^{15}\text{N}$ 作为单一指标缺乏稳定性,但对 $\delta^{13}\text{C}$ 的溯源价值存在分歧——这种争议可能源于样本地域跨度、种植制度及统计建模方法的差异。谢建军等^[22]首次聚焦大豆水溶性蛋白质的稳定同位素组成,发现 $\delta^{15}\text{N}$ 对产地判别的贡献最大,且美国与巴西、阿根廷、加拿大大豆的两两判别准确率均达100%。其优势在于水溶性蛋白质的同位素组成受施肥等人为干扰较全大豆样品更小,同位素信号更接近产地本底。该研究为IRMS溯源提供了“分离特征组分、降低背景噪声”的新思路。针对轻同位素易受年际气候与农艺措施波动的缺陷^[23],冯睿等^[24-25]采用IRMS与热电离质谱联用,以整粒大豆直接分析 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,发现巴西、美国、阿根廷三国大豆的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差异显著,阿根廷大豆判别率达100%; $\delta^{13}\text{C}$ 因美国、巴西样本均值接近难以区分, $\delta^{15}\text{N}$ 则因受氮肥影响导致美国、阿根廷样本无显著差异。将三类同位素联合建模后,三国大豆的总体判别正确率提升至82.4%,验证了轻重同位素互补的有效性。

IRMS作为食品产地溯源的核心手段,依托同位素组成差异实现物质溯源与过程示踪,但受同位素重叠、分馏复杂、标样数据库依赖及环境干扰的限制,泛化难度较大,还存在成本高、空间分辨率不足、前处理繁琐等问题^[26]。

2.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)及其应用

ICP-MS以高温氩等离子体为离子源,可同时精准定量样品中数十种金属及非金属元素,检测限达ng/L~pg/L级别,是矿质元素指纹分析的首选技术^[27]。植物生长过程会吸收土壤、水中的矿物元素,并在体内积累,形成稳定的地理特征,采用矿物元素组成和含量进行产地溯源的研究已广泛应用于道地药材及具有地理特性的农产品中,如新会陈皮^[28]、西洋参^[29]、茶叶^[30]等。大豆中矿质元素的组成与含量也受土壤母质、成土过程、大气沉降及人为施肥共同控制,不同地理区域的元素指纹差异为产地溯源提供了稳定依据^[31]。东北、华北是我国大豆核心产区,相关研究多以ICP-MS测定两地大豆矿质元素含量,并联合化学计量学构建判别模型。鹿保鑫等^[32-34]早期针对嫩江和北安42份大豆样本筛选出Na、K等6种特征元素,构建的模型对两产地样本的正确判别率达100%,但该模型在扩大样本量、增加品种年份后出现错判(北安产地错判率6.7%)。后续研究将样本扩至168份,并引入蛋白质、脂肪、可溶性总糖3种有机成分,联合筛选出10种特征指标,建立的Fisher判别模型训练集的正确率为96.4%,验证集为98.2%,显著提升了模型抗干扰能力。该系列研究证实了有机-无机多维度指标融合是解决小样本、理想条件下模型泛化不足的有效路径。赖翰卿等^[35]针对中国北方5个地理邻近的大豆产区,测定12种矿质元素,其中P、Mn等8种元素产地差异显著。经主成分分析(PCA)初步降维后,采用多层感知器(MLP)建模,训练子集、测试子集、保持子集的预测正确率分别达100.0%、92.3%、94.4%,表明非线性分类器在处理复杂、交叠的矿质元素数据时优于传统线性方法。此外,Cui等^[36]进一步将分析元素扩展至25种,确定了Mg、Al等17种特征元素,结合OPLS-DA模型实现了黑龙江四产地大豆93.33%的总体判别率。

除聚焦于国内产地外,针对跨境大豆的多元素产地鉴别研究也有相关报道。Hidalgo等^[37]针对3个阿根廷主产省测定大豆中20种微量元素,对比多种分类模型发现,支持向量机判别分析(SVM-DA)交叉验证的准确率达99.3%,可有效区分邻省样本;软独立建模分类法(SIMCA)虽准确率略低,但具备识别未建模样本的独特优势,弥补了有监督分类的“黑箱”缺陷。Nguyen-Quang等^[38]针对源自越南、加拿大、美国及巴西的38个大豆样本,通过PCA与层次聚类分析(HCA)实现4国样本完全聚类,首次建立了越南市场大豆的溯源方法。

ICP-MS检测精度受制于样品消解彻底性、试剂空白及质谱干扰(同量异位素、多原子离子),需频繁校正;仪器购置与维护成本高,对操作人员专业要求严苛;矿质元素指纹虽具地域稳定性,但部分元素(如Cd、Pb)受人为污染影响显著,需结合多元素组合而非单一元素进行判别^[39]。

2.3 基质辅助激光解吸电离质谱(MALDI-MS)及其应用

MALDI-MS及其成像技术(MALDI-MSI)具有高空间分辨率、无标记原位检测的核心优势^[40]。Taira等^[41]以未成熟大豆为对象,明确了不同品种间维生素B₁、B₂和异黄酮前体的含量差异。Ren等、Yin等和Yu等^[42-45]系统性比较了野生大豆与栽培大豆种子中萜类、脂质、黄酮类代谢物的组成差异及组织空间分布特征,证实MALDI-MSI可高效捕捉与遗传背景相关的分子指纹。在产地溯源方面,Zeng等^[46]基于MALDI-TOF/MS分析阿根廷、美国、巴西和加拿大大豆油中甘油三酯谱图特征,结合OPLS-DA构建判别模型,对40份验证集样本的综合鉴定准确率达到100%。但MALDI-MS仍存在纳米级探测能力不足、食品基质干扰导致检测准确性下降以及设备与分析耗时的限制,难以满足现场批量分析的需求^[47]。

2.4 质谱多源数据融合技术

单一质谱技术只能捕获产地指纹的一个维度,IRMS侧重气候与水文,ICP-MS侧重地质与土壤,MALDI-MS侧重分子空间分布。多源数据融合旨在整合两类以上异质质谱信息,从不同时空尺度完整刻画产地的环境特征,已成为突破单技术溯源瓶颈的核心趋势^[48]。

IRMS与ICP-MS融合方面,胡玲等^[49]率先将IRMS与ICP-MS数据融合,经指标筛选后采用OPLS-DA对巴西、阿根廷大豆进行判别,两类样本准确率均达到100%。Zhou等^[50]将这一策略扩展至中国、巴西、美国、阿根廷4大主产国,引入 $\delta^{34}\text{S}$ 等5种稳定同位素及23种矿质元素,经特征筛选后结合线性判别分析(LDA)与反向传播人工神经网络(BP-ANN)建模,判别准确率同样达到100%。Soni等^[51]进一步整合稳定同位素分析、元素组成测定与挥发性有机化合物三大技术,系统比较4种数据融合策略在巴西六州大豆溯源中的效能。基于随机森林(RF)建模,高、中、低水平数据融合对测试集的分类准确

率分别为100%、99%、97%，显著优于单一数据源(88%~92%)。这些研究共同证实，多源数据融合能够有效整合气候、地质及代谢等多维度产地指纹；而BP-ANN、RF、自适应卷积核通道关注网络(AKCA-Net)等人工智能算法(AI)的介入，不仅解决了传统统计模型在处理高维非线性数据时的局限性，更通过深度挖掘数据间的潜在关联，显著增强了模型在复杂溯源场景下的判别能力与稳健性。

MALDI-MS与其他质谱的融合方面，目前尚无MALDI-MS与IRMS/ICP-MS直接融合用于大豆产地溯源的报道，但MALDI-MS提供的空间分布指纹(如脂质、黄酮类代谢物在种皮、子叶中的异质性分布)与IRMS/ICP-MS提供的整体平均指纹具有天然互补性。随着原位采样技术与微量分析接口的发展，将MALDI-MS成像数据与激光剥蚀-ICP-MS元素面扫描数据配准融合，有望实现从“元素/同位素组成”到“分子空间分布”的全维度产地特征刻画。

3 色谱-质谱联用技术在大豆溯源中的应用

色谱-质谱联用技术将色谱的高分离能力与质谱的高鉴别能力相集成，兼具广覆盖、高通量、高灵敏度及结构解析优势，可同步实现复杂样品中多类组分的定性定量分析^[52]。依据接口方式与质量分析器差异，液相色谱-质谱与气相色谱-质谱是当前大豆产地溯源研究中应用最成熟的两种联用模式。

3.1 液相色谱-质谱技术及其应用

液相色谱-质谱联用(LC-MS)适用于非挥发性、热不稳定及强极性代谢物的深度筛查，在大豆产地判别中主要依托非靶向代谢组学策略挖掘差异代谢标志物。Wang等^[53]采用LC-MS技术，结合代谢组学与转录组学联合分析，从黑龙江和辽宁9个产区大豆中筛选出核心差异代谢物，基于PLS-DA构建的判别模型对产区样品的判别准确率达94.4%，同一产区样品聚类效果显著。该研究突破了单一组学分析的局限性，首次从分子调控层面揭示了产地差异的代谢-转录关联机制。然而，多组学整合涉及多元数据拼接与模型过拟合风险，且对样本量与生物信息分析能力要求较高，现阶段仍以实验室探索为主。

3.2 气相色谱-质谱技术及其应用

气相色谱-质谱联用(GC-MS)适用于挥发性及衍生化后极性组分的分析，在大豆溯源研究中主要用于脂肪酸谱、挥发性风味物质及部分初级代谢物的测定。张勇等^[54]采用GC-MS结合RF算法，对进口大豆、国产大豆和掺假大豆进行脂肪酸组成分析，模型对各类样品的识别正确率均达100%。但该研究样本涵盖跨国尺度，产地间差异显著，方法在邻近产区或同品种不同产地大豆判别中的泛化能力尚未验证；且对低比例掺假样品的鉴别灵敏度亦有待确证。

3.3 靶向与非靶向代谢组学整合策略

单一联用技术往往难以覆盖大豆中性质迥异的多类代谢物。近年来，GC-MS与LC-MS的联合应用以及靶向与非靶向代谢组学的分层整合成为提升代谢标志物稳定性的重要路径。Lee等^[55]采用气相色谱-飞行时间质谱和液相色谱-轨道阱质谱并联平台，检测了韩国7个产区大豆中210种初级和次级代谢物，通过正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)筛选出5种核心标志物，实现了产区精准区分。He等^[56]首次将超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱与气相色谱-轨道阱质谱联用技术应用于中国甘肃、广西、新疆等地黑大豆的非靶向代谢组学分析。通过OPLS-DA结合方差分析，筛选出48种非挥发性与14种挥发性差异代谢物，明确了各产地黑大豆的特征代谢标志物。

综合来看，由多类代谢物构成的标志物网络，其稳定性显著优于单一类化合物指标，能够从功能成分、风味特征等多个维度综合反映大豆的地理来源属性。然而，色谱-质谱联用技术仍普遍面临前处理流程繁琐、单批次检测周期长、仪器购置与运维成本高、数据分析门槛高等瓶颈，难以满足口岸大批量样品的快速筛查需求^[57]。因此，以色谱-质谱联用为代表的实验室高精度方法，正逐步与同位素、矿质元素指纹为核心的质谱技术形成互补。

4 核磁共振、光谱技术在大豆溯源中的应用

色谱-质谱联用技术在大豆代谢标志物的深度挖掘方面具有不可替代的优势，但其样品前处理流程繁琐、检测周期长、仪器成本及运维门槛高，难以满足口岸通关场景对高质量、低成本、现场化检

测的迫切需求。核磁共振与光谱技术以无损、快速、多组分同步分析为核心特征,在检测效率、操作便捷层面与色谱联用技术形成明确互补。以下内容将系统阐述核磁共振、红外光谱、太赫兹及拉曼光谱在大豆产地溯源中的研究进展,并重点比较各类技术在分析精度、检测速度、成本投入与现场适应性四个维度的差异化定位。

4.1 核磁共振技术(NMR)及其应用

NMR技术基于原子核在外磁场中对射频辐射的特征吸收进行检测,可同步定性定量检测复杂混合物中数十种代谢物,兼具全谱覆盖、无破坏性、高重现性优势^[58]。依据磁场强度差异,NMR分为高场NMR与低场NMR,二者在分析深度与检测效率上形成明确功能互补^[59]。

4.1.1 高场核磁共振 高场NMR(≥ 400 MHz)以 ^1H NMR为代表,一次可识别20种以上代谢物,结合多源统计分析可挖掘产地专属代谢标志物^[60]。Zhou等^[61]采用 ^1H NMR从中韩两国大豆中鉴定出25种代谢物,部分代谢物(如胆碱、蔗糖、丙氨酸)含量存在差异;基于OPLS-DA的留一法交叉验证对中韩整体样本的判别准确率达95.6%;即使地理位置相近的韩国与中国东北,准确率仍达100%。在对中国东北、中部、南部三大生态区的判别中,PLS-DA模型对东北 vs 中部+南部、南部 vs 东北+中部的识别准确率均达100%,中部 vs 东北+南部为94.4%。上述结果证实,高场NMR捕获的代谢物整体图谱具有跨区域、跨品种的稳健判别能力。然而,高场NMR设备虽代谢解析表现优异,但成本高、操作复杂,难以部署于常规实验室及口岸现场,其应用场景长期局限于代谢标志物的深度确证与机制解析^[62]。

4.1.2 低场核磁共振 低场NMR(10~20 MHz)通过测量质子弛豫参数(T_1 、 T_2 等)反映水分子与油脂的物理状态及分布,间接关联产地差异。该技术无需样品前处理,单样检测仅数分钟,设备成本仅为高场NMR的数十分之一,是口岸快速筛查与在线监测极具潜力的技术方案^[63]。

Rho等^[64]采用20 MHz NMR测定韩国与进口大豆的弛豫参数及化学成分,发现粗脂肪含量与 T_2 -CPMG值在两类样品间呈极显著差异;仅依赖化学成分的产地鉴别准确率为70.0%~91.7%,而结合弛豫参数判别分析的溯源准确率提升至100%。Kim等^[65]用10 MHz NMR测得韩国大豆的 T_1 -IR、 T_1 -SR、 T_2 -SE均长于中国大豆,且韩国大豆的粗蛋白质含量显著高于中国大豆;4个弛豫参数联合可使产地溯源准确率达100%。上述研究证实,低场NMR基于物理弛豫特性的判别模式,避开了传统代谢组学对结构解析的依赖,显著提升了检测效率,且不受品种混杂影响。

高场NMR与低场NMR形成“精准确证”与“快速筛查”的梯次配置。前者适用于产地标志物的实验室挖掘,后者则具备现场部署的硬件基础。当前低场NMR研究仍以小型验证集为主,未来需建立跨年度、跨品种的弛豫参数数据库,并探索与近红外光谱的数据融合策略。

4.2 红外光谱(IR)

IR通过检测分子振动能级跃迁获取样品的“指纹”吸收谱,具有无损、快速、多组分同步检测的优势^[66]。依据波数范围及检测模式,近红外光谱、傅里叶变换近红外光谱、中红外光谱及高光谱成像已在大豆、玉米、水稻、枸杞、桃子等产地溯源研究中形成多层次应用格局^[67-73]。

4.2.1 近红外光谱与傅里叶变换近红外光谱 近红外光谱(NIRS)及傅里叶变换近红外光谱(FT-NIRS)对含氢基团(C-H、O-H、N-H)振动的倍频与合频吸收敏感,可间接定量蛋白质、脂肪、水分、灰分等主要成分,是农产品(如当归、蜂蜜、核桃等)产地溯源中技术成熟度最高的光谱方法^[74-76]。Kim等^[77]将NIRS和能量色散X射线荧光光谱联用,以NIRS捕捉有机成分的光谱特征,经能量色散型X射线荧光光谱法(ED-XRF)精准测定无机元素的含量,结合融合数据判别分析实现了韩国与进口大豆100%的区分准确率,证实了有机-无机多光谱信息协同的显著优势。田琼等^[78]针对阿根廷、巴西、乌拉圭、美国大豆,采用NIRS结合BP人工神经网络(BP-ANN)建模,测试集准确率为95.65%,表明非线性模型在跨国、多类别产地判别中优于传统线性方法。Lee等^[79]为克服单年度模型泛化能力的不足,通过整合2018~2019年收获的中韩大豆FT-NIRS数据构建PLS模型,其对2020年测试集样本的预测准确率达95.9%,这一策略为光谱溯源模型的实用化提供了重要范式。采用类似方法,阮长青等^[80]以FT-NIR结合PLS构建模型定量区分北安和其他地区大豆中的蛋白质、灰分、油脂、可溶性糖含量。结果显示,以灰分为基准的鉴别正确率达100%,提示在某些场景下单一特征组分的精准定量亦可实现高效判别。

4.2.2 高光谱成像 高光谱成像(HSI)可同时获取样本的空间图像与连续光谱信息,已广泛用于大豆、玉米、水稻等农作物品种区分及成分可视化^[67-70]。Li等^[81]采用近红外HSI结合PLS-DA,对国产大豆、进口大豆及不同掺假比例样品进行鉴别,成功识别掺假含量20.0%及以上的样品,为进口大豆掺假现场筛查提供了可视化技术方案。然而,HSI数据量庞大(单幅图像可达数百兆)、模型传递性差、仪器成本仍高于点光谱仪,制约了其在基层检测机构的普及。

4.2.3 中红外与光谱增强技术 传统中红外光谱(MIR)分析依赖标准化前处理(如干燥、KBr压片),且模型对预处理方法敏感、泛化能力不足,Xiao等^[82]提出光谱增强策略,以标准预处理数据与非标准预处理的“增强数据”共同训练模型,在未经过标准预处理的预测集上,东北大豆的产地识别率达91%,显著高于传统单一预处理模型(71%)。该方法在简化操作流程与提升模型鲁棒性之间实现了有效平衡,为中红外光谱的现场化应用开辟了新路径。

4.3 太赫兹光谱(THz)与拉曼光谱(RS)

THz与RS同属新兴分子振动光谱技术,在农产品溯源领域尚处探索阶段,但二者独特的物理机制使其在特定场景具有不可替代的潜力。

4.3.1 太赫兹光谱 太赫兹辐射(0.1~10 THz),可激发分子的低频振动与转动模式,对晶体结构、大分子构象敏感。其光子能量低(1 THz \approx 4 meV),无电离损伤;穿透性强,可对不透明包装内部成像;且能提供近红外及拉曼光谱难以获取的低频指纹信息^[83-85]。然而,THz辐射易被水强烈吸收,同时存在散射效应、检测灵敏度受限、数据库建设滞后等不足,目前的应用以品种鉴别为主^[86-88]。在大豆产地溯源领域,Wei等^[89]首次将THz时域光谱技术与化学计量学相结合,针对阿根廷、美国、中国的大豆开展产地溯源研究。经区间偏小二乘法优化频段、自动标度化预处理后,人工蜂群算法支持向量模型的综合判别准确率达94.74%,验证了该技术用于农产品产地精准判别中的技术可行性。

4.3.2 拉曼光谱 拉曼光谱基于非弹性散射效应,反映分子化学键的极化率变化,空间分辨率高(亚微米级)、水干扰极小、谱带尖锐特异,在高水分食品分析中优势显著^[90]。尽管目前尚无RS直接用于大豆产地溯源的报道,但小麦粉^[91]、绿豆^[92]等的来源研究已证实其溯源潜力。需要指出,拉曼光谱普遍面临荧光背景干扰问题——大豆中富含黄酮、色素等荧光物质,常使拉曼信号湮没于强荧光背景中,检测稳定性不足。近年,拉曼-近红外光谱融合成为研究热点:二者可分别捕捉分子键振动基频与合频信息,光谱特征互补,结合多区块融合算法可显著提升检测准确性与抗干扰能力^[91,93]。

核磁共振与光谱技术同属无损、快速检测范畴,在大豆产地溯源中形成了与色谱、质谱技术差异化的应用定位。其中,高场NMR与MALDI-MS同属“高精度、低通量”技术,适合实验室端标志物确证;低场NMR、NIR及THz光谱则具备“中高通量、低成本”潜力,更契合海关口岸与收粮现场的快速筛查需求;RS光谱因水干扰小的独特优势,在高蛋白、高水分大豆样品分析中具有不可替代性。未来光谱溯源研究应着力突破单一技术的泛化瓶颈,通过多光谱数据融合、跨年度建模与深度学习算法优化,构建兼顾精度与效率的现场化解决方案。

5 未来展望与结论

当前,大豆产地溯源技术正经历从单一指标判别向多维度指纹融合、从实验室确证向现场快速筛查的双重转型。尽管色谱、质谱、核磁共振及光谱技术在各自适用场景中已展现出良好的判别能力,但整体仍面临一些共性瓶颈。其一,单一技术的信息维度有限。稳定同位素易受年际气候与施肥干扰,矿质元素依赖土壤母质与品种吸收效率的耦合关系,代谢标志物则面临品种间差异大于产地间差异的风险。其二,模型跨年度、跨区域的泛化能力尚未充分验证。多数研究基于单一年份、单一产区样本建模,其对异地、异年样本的判别稳定性仍缺乏系统评估。其三,高精度技术与高通量需求之间存在结构性矛盾。色谱-质谱联用与高场核磁共振虽可实现分子层面的精准溯源,但仪器成本与操作门槛限制了其在基层检测场景的普及;而低成本光谱技术则普遍面临灵敏度不足、模型传递性差等瓶颈。

突破上述瓶颈的核心路径在于多源数据融合与人工智能算法的深度耦合。数据融合已在跨国、洲际尺度的大豆溯源研究中取得100%判别准确率的验证性成果,其价值在于将气候(同位素)、地质(矿质元素)、代谢(代谢组)不同类型数据整合为协同判别证据链。按融合层次划分,低层融合侧重原始光

谱/质谱信号的拼接, 中层融合聚焦特征指标的筛选与降维, 高层融合则通过决策级投票机制提升模型鲁棒性。三类策略在信息完整性与计算复杂度之间形成梯次互补, 可根据检测场景灵活选配。

与此同时, 人工智能算法的介入正在重塑溯源模型构建范式。以支持向量机、随机森林为代表的传统机器学习方法在中小样本数据集中仍具优势; 而深度学习模型(如一维卷积神经网络、堆栈自编码器)在高维光谱、质谱数据的特征自动提取与噪声抑制方面表现出更强适应性。值得关注的是, 仿生智能感官技术(电子鼻、电子舌)与机器学习算法的结合, 已初步实现对大豆特征风味的非靶向判别, 为农产品产地溯源提供了“类人嗅觉/味觉”的新路径^[94-95]。

在技术演进之外, 标准化体系与全球指纹数据库的建设是溯源技术从研究成果转化为监管工具的关键跃迁环节。当前研究虽已积累大量国产与进口大豆的同位素、元素、代谢物谱数据, 但各团队在采样规范、检测方法、数据格式、模型评价指标等方面尚未形成统一标准, 数据孤岛效应显著。未来在标准制定研究方面可参考欧盟葡萄酒同位素数据库与日本农产品“产地地消”溯源认证体系, 由海关总署、国家食品安全风险评估中心等机构牵头, 联合重点口岸与科研院所, 建立涵盖主产国、主栽品种、主产年份的中国进口大豆产地指纹参考数据库, 并同步研制样品前处理、数据采集、模型验证系列标准。

色谱、质谱、核磁共振与光谱技术在大豆产地溯源中已形成差异化定位与互补性优势。未来研究应从“技术性能竞赛”转向“系统集成创新”, 以多技术联用为手段、数据融合为核心、智能算法为引擎、标准化建设为底座, 构建覆盖“口岸快速筛查-实验室精准确证-全链条追溯监管”的大豆真实性鉴别技术体系, 为我国进口粮油质量安全提供系统性科技支撑。

参考文献:

- [1] Ding J, Shen S H, Li S Y, Cai W, Li Z H, Yan Q, Huang T H, Wang F Z, Fang Y. *Food Sci.* (丁俭, 沈舒哈, 李淑英, 蔡蔚, 李志海, 严曲, 黄天航, 王凤忠, 方勇. 食品科学), **2023**, 44(17): 11-19.
- [2] Ibáñez M A, de Blas C, Cúmara L, Mateos G G. *Anim. Feed Sci. Technol.*, **2020**, 267: 114531.
- [3] Wadood S A, Guo B, Zhang X, Hussain I, Wei Y. *Microchem. J.*, **2020**, 152: 104295.
- [4] Cai H, Xing X, Su Y, Yang C H. *Front. Pharmacol.*, **2025**, 16: 1529468.
- [5] Wen H J, Liu C H, Wei L, Lei Z. *Research*, **2025**, 8: 0713.
- [6] Canzaires L D C C, Meza S L R, Da Silva Timm N, Gaioso C A, Kehl K, Hoffmann J F, Ferreira C D, Oliveira M D. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, **2024**, 58: 103134.
- [7] Azam M, Zhang S R, Qi J, Abdelghany A M, Shaibu A S, Ghosh S, Feng Y, Huai Y Y, Gebregziabher B S, Li J, Li B, Sun J M. *J. Food Compos. Anal.*, **2021**, 98: 103803.
- [8] Desta K T, Hur O S, Lee S, Yoon H, Shin M J, Yi J, Lee Y J, Ro N Y, Wang X H, Choi Y M. *Food Chem.*, **2022**, 381: 132249.
- [9] Sun X D, Lan J, Ren H B, Zhao L, Ye H H, Zhang R Y. *Heilongjiang Agric. Sci.* (孙向东, 兰静, 任红波, 赵琳, 叶红红, 张瑞英. 黑龙江农业科学), **2017**, (7): 51-57.
- [10] Ghosh S, Zhang S R, Azam M, Qi J, Abdelghany A M, Shaibu A S, Gebregziabher B S, Feng Y, Huai Y Y, Htway H T P, Agyenim-Boafo K G, Liu Y T, Feng H Y, Li J, Song W W, Li B, Sun J M. *J. Food Compos. Anal.*, **2021**, 100: 103932.
- [11] Abdelghany A M, Zhang S R, Azam M, Shaibu A W S, Feng Y, Qi J, Li Y F, Tian Y, Hong H L, Li B, Sun J M. *Agronomy*, **2019**, 10(1): 24.
- [12] Lu X C. *Food Res. Dev.* (卢锡纯. 食品研究与开发), **2018**, 39(16): 55-59.
- [13] Wang J H, Liu Y, Zheng Q Y, Cheng X T, Wang Z H. *J. Chin. Oil Crop Sci.* (王靖会, 刘洋, 郑淇友, 程晓棠, 王朝辉. 中国油料作物学报), **2022**, 44(3): 532-538.
- [14] Cui D S, Jia H Y, Lai H Q, Wang Z H, Mao X F. *Qual. Assur. Saf. Crop. Foods*, **2020**, 12(3): 126-139.
- [15] Wiggenhauser M, Moore R E T, Wang P, Bienert G P, Laursen K H, Blotevogel S. *Front. Plant Sci.*, **2022**, 13: 840941.
- [16] Kongsri S, Sricharoen P, Limchoowong N, Kukusamude C. *Foods*, **2021**, 10(10): 2349.
- [17] Bonello F, Cravero M C, Dell'Oro V, Tsolakis C, Ciambotti A. *Beverages*, **2018**, 4(3): 54.
- [18] Jiménez-Morillo N T, Palma V, Garcia R, Dias C B, Cabrita M J. *Foods*, **2020**, 9(12): 1855.
- [19] Liu H Y, Wei Y M, Lu H, Wei S, Jiang T, Zhang Y Q, Guo B. *Food Chem.*, **2016**, 212: 367-373.
- [20] Oh H J, Ko G A, Yang M Y, Kim Y J. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **2021**, 50(6): 570-576.
- [21] Wu Y L, Luo D H, Dong H, Wan J, Luo H Y, Xian Y Q, Guo X D, Qin F F, Han W Q, Wang L, Wang B. *Food Chem.*, **2015**, 174: 553-557.

- [22] Xie J J, Zeng G F, Ding B, Wang L, Hou Y Y, Chen W R, Wang Z Y, Li J. *Chem. Anal. Meterol.* (谢建军, 曾广丰, 丁博, 王璐, 侯颖焯, 陈文锐, 王志元, 李菊. 化学分析计量), **2021**, 30(10): 12-17.
- [23] Brombin V, Mistri E, Bianchini G. *Food Chem. X*, **2022**, 16: 100514.
- [24] Feng R, Li J H, Yin J Y, Ma M, Liu Y F, Chen X F, Cao G Z, Zhang J H. *J. Anal. Sci.* (冯睿, 李锦花, 殷居易, 马明, 刘永丰, 陈先锋, 曹国洲, 张吉红. 分析科学学报), **2022**, 38(3): 333-338.
- [25] Feng R, Li J H, Ma M, Zhang J H, Yin J Y, Liu Y F, Chen X F, Cao G Z. *J. Nucl. Agric. Sci.* (冯睿, 李锦花, 马明, 张吉红, 殷居易, 刘永丰, 陈先锋, 曹国洲. 核农学报), **2022**, 36(8): 1589-1595.
- [26] Yadav P K, Kochar C, Taneja L, Tripathy S S. *MAPAN*, **2022**, 37(1): 227-235.
- [27] Zhou X, Liu Q B, Lu Q L, Zhang C H, Kang H T, Liu C, Huang F, Wu H Q, Luo H T. *J. Instrum. Anal.* (周熙, 刘倩宝, 卢俏丽, 张春华, 康怀腾, 刘畅, 黄芳, 吴惠勤, 罗辉泰. 分析测试学报), **2025**, 44(6): 1190-1195.
- [28] Zhang C H, Chen C T, Chen L, Han B K, Li Z Y, Wu H Q, Huang X L. *China Meas. Test* (张春华, 陈春桃, 陈亮, 韩必恺, 李子宜, 吴惠勤, 黄晓兰. 中国测试), **2022**, 48(3): 72-77, 89.
- [29] Huang R M, Li X, He X Y, Zheng Y Y, Yang H. *Fujian Agric. Sci. Technol.* (黄锐敏, 李星, 何肖云, 郑云云, 杨欢. 福建农业科技), **2025**, 56(6): 17-25.
- [30] Mazarakioti E C, Zotos A, Thomatou A A, Kontogeorgos A, Patakas A, Ladavos A. *Foods*, **2022**, 11(22): 3705.
- [31] Zhai R G, Shi M C, Chen P P, Wang Y. *Toxics*, **2024**, 12(10): 692.
- [32] Lu B X, Ma N, Wang X, Li C N, Zhang D J, Qian L L. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.* (鹿保鑫, 马楠, 王霞, 李超楠, 张东杰, 钱丽丽. 中国粮油学报), **2018**, 33(5): 8-15.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Lai H Q, Xi J L, He W Z, Wang Z H, Mao X F. *Food Nutr. China* (赖翰卿, 习佳林, 何伟忠, 王朝辉, 毛雪飞. 中国食物与营养), **2020**, 26(7): 17-21.
- [36] Cui D S, Liu Y, Yu H S, Wang Z H, Mao X F. *J. Consum. Prot. Food Saf.*, **2021**, 16(4): 323-331.
- [37] Hidalgo M J, Fechner D C, Ballabio D, Marchevsky E J, Pellerano R G. *J. Chemom.*, **2020**, 34(12): e3252.
- [38] Nguyen-Quang T, Bui-Quang M, Truong-Ngoc M. *J. Anal. Methods Chem.*, **2021**, 2021: 1-9.
- [39] Wilschefski S C, Baxter M R. *Clin. Biochem. Rev.*, **2019**, 40(3): 115-133.
- [40] He W W, Wang C Y, Yang J W. *J. Instrum. Anal.* (何唯唯, 王晨钰, 杨捷威. 分析测试学报), **2021**, 40(4): 543-550.
- [41] Taira S, Kaneko D, Shikano H, Miyama Y, Kurosawa T, Kuwaba Y, Miyabayashi A, Terasawa H, Kobayahi S, Okajima K. *Sens. Mater.*, **2024**, 36(3): 841.
- [42] Ren Z T, Yin X, Liu L P, Zhang L, Shen W J, Fang Z X, Yu Q, Qin L, Chen L L, Jia R Z, Wang X D, Liu B. *Food Chem.*, **2024**, 456: 139883.
- [43] Yin X, Ren Z T, Jia R Z, Wang X D, Yu Q, Zhang L, Liu L P, Shen W J, Fang Z X, Liang J G, Liu B. *Food Chem. X*, **2024**, 23: 101717.
- [44] Yu Q, Ren Z T, Liu L P, Zhang L, Yin X, Shen W J, Fang Z X, Jia R Z, Liu B. *LWT*, **2025**, 223: 117781.
- [45] Ren Z T, Qin L, Chen L L, Xu H L, Liu H Q, Guo H, Li J R, Yang C Y, Hu H, Wu R, Zhou Y J, Xue K, Liu B, Wang X D. *J. Agric. Food Chem.*, **2025**, 71(26): 10190-10202.
- [46] Zeng G F, Wang Z Y, Hou Y Y, Ding B, Wang L, Chen W R, Li J, Xie J J. *Food Anal. Methods*, **2024**, 17(5): 766-772.
- [47] Shao Z C, Pang B, Ren Y L, Di S S, Lian J, Nie H G. *Food Sci.* (邵振超, 庞博, 任玉龙, 狄双双, 廉洁, 聂洪港. 食品科学), **2025**, 46(17): 326-334.
- [48] Zeng G H, Hao X Y, Wang H, Li H, Gao F F. *Food Chem.*, **2024**, 435: 137646.
- [49] Hu L, Zhou J L, Zhang Y, Xu Y, Liu H W. *J. Food Saf. Qual.* (胡玲, 周建立, 张益, 徐瑛, 刘汉伟. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(17): 6000-6005.
- [50] Zhou X W, Xiong B B, Ma X, Jin B H, Xie L Q, Rogers K M, Zhang H, Wu H. *Foods*, **2023**, 12(23): 4227.
- [51] Soni K, Frew R, Kebede B. *Food Chem.*, **2025**, 485: 144497.
- [52] Yuan X Y, Cui L L, Han S L, Fu Y N, Wang H J, Tian Y S, Li X, Chen H, Hou H W, Yuan Y W. *Ind. Crops Prod.*, **2025**, 236: 122004.
- [53] Wang J H, Zheng Q Y, Wang C X, Zhou A. *Appl. Biol. Chem.*, **2024**, 67(1): 30.
- [54] Zhang Y, Li X, Wang X F, Zhang L X, Wang X P, Zhang W, Li P W. *J. Food Saf. Qual.* (张勇, 李雪, 汪雪芳, 张良晓, 王秀嫔, 张文, 李培武. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(8): 2375-2379.
- [55] Lee E M, Park S J, Lee J E, Lee B M, Shin B K, Kang D J, Choi H K, Kim Y S, Lee D Y. *Food Res. Int.*, **2019**, 120: 12-18.
- [56] He L, Hu Q, Zhang J K, Xing R R, Zhao Y S, Yu N, Chen Y. *Food Res. Int.*, **2023**, 169: 112908.
- [57] Hao S Y, Yuan J, Wu Q, Liu X Y, Cui J C, Xuan H Z. *Foods*, **2023**, 12(12): 2309.

- [58] Liu K S, Jin Y B, Gu L F, Li M F, Wang P, Yin G, Wang S H, Wang T J, Wang L J, Wang B. *Molecules*, **2023**, 28(19): 6860.
- [59] Bagnall G C, Koonjoo N, Altobelli S A, Conradi M S, Fukushima E, Kuethe D O, Mullet J E, Neely H, Rooney W L, Stupic K F, Weers B, Zhu B, Rosen M S, Morgan C L S. *Geoderma*, **2020**, 370: 114356.
- [60] Quintela A L, Santos M F C, de Lima R F, Mayer J L S, Marcheafave G G, Arruda M A Z, Tormena C F. *J. Agric. Food Chem.*, **2024**, 72(21): 12281–12294.
- [61] Zhou Y Y, Kim S Y, Lee J S, Shin B K, Seo J A, Kim Y S, Lee D Y, Choi H K. *Foods*, **2021**, 10(2): 435.
- [62] Duchowny A, Adams A. *Molecules*, **2021**, 26(5): 1221.
- [63] Huang Z M, Xin J X, Sun S S, Li Y, Wei D X, Zhu J, Wang X L, Wang J, Yao Y F. *Foods*, **2021**, 10(12): 3068.
- [64] Rho J H, Lee S M, Kim Y B, Lee T S. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **2003**, 35(4): 653–659.
- [65] Kim M H, Rho J H, Lee C H. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **2009**, 41(3): 292–295.
- [66] Deb S, Hulle N R S. *Prog. Opt. Sci. Photonics*, **2025**, 35: 129–142.
- [67] Aulia R, Amanah H Z, Lee H, Kim M S, Baek I, Qin J, Cho B K. *Front. Plant Sci.*, **2023**, 14: 1167139.
- [68] Li H, Zhang L, Sun H, Rao Z H, Ji H Y. *J. Food Process Eng.*, **2021**, 44(8): e13767.
- [69] Zhang F, Zhang F Y, Wang S Q, Li L T, Lv Q, Fu S L, Wang X Y, Lv Q F, Zhang Y K. *Front. Plant Sci.*, **2023**, 14: 1254548.
- [70] Kang Z L, Fan R S, Zhan C Y, Wu Y L, Lin Y, Li K Y, Qing R, Xu L J. *Molecules*, **2024**, 29(3): 682.
- [71] Cui J R, Li K K, Hao J, Dong F J, Wang S L, Rodas-González A, Zhang Z F, Li H F, Wu K N. *Foods*, **2022**, 11(13): 1936.
- [72] Choi J Y, Kim H C, Moon K D. *J. Food Compos. Anal.*, **2021**, 101: 103916.
- [73] Sun Y, Li Y H, Pan L, Abbas A Q, Jiang Y Q, Wang X C. *Postharvest Biol. Technol.*, **2021**, 171: 111320.
- [74] Zhang Z Y, Wang Y J, Yan H, Chang X W, Zhou G S, Zhu L, Liu P, Guo S, Dong T T X, Duan J A. *J. Anal. Methods Chem.*, **2021**, 2021: 1–12.
- [75] Bodor Z, Kovacs Z, Benedek C, Hitka G, Behling H. *Molecules*, **2021**, 26(23): 7274.
- [76] Arndt M, Drees A, Ahlers C, Fischer M. *Foods*, **2020**, 9(12): 1860.
- [77] Kim N, Jang M, Jo J, Park J, Kim A, Hwang I. *Food Control*, **2022**, 140: 109140.
- [78] Tian Q, Ma X H, Yuan J J, Long Y, Hong W X, Lu Y Y. *Sci. Technol. Food Ind.* (田琼, 马新华, 袁俊杰, 龙阳, 洪武兴, 卢韵宇. 食品工业科技), **2021**, 42(9): 270–274.
- [79] Lee J H, An J M, Kim H J, Shin H C, Hur S H, Lee S H. *Food Anal. Methods*, **2022**, 15(12): 3322–3333.
- [80] Ruan C Q, Lu B X, Liang X M, Li Z J, Zhang A W, Zhang D J. *Farm Prod. Process.* (阮长青, 鹿保鑫, 梁雪梅, 李志江, 张爱武, 张东杰. 农产品加工), **2020**, (12): 55–59, 69.
- [81] Li X, Wang D, Yu L, Ma F, Wang X F, Pérez-Marín D, Li P W, Zhang L X. *Food Front.*, **2024**, 5(2): 237–244.
- [82] Xiao Y H, Cai H H, Ni H. *J. Consum. Prot. Food Saf.*, **2024**, 19: 99–111.
- [83] Guo H, Cai Y D, Ogawa Y, Shiraga K, Kondo N, Ogawa Y. *Food Res. Int.*, **2024**, 186: 114400.
- [84] Yang S, Li C X, Mei Y, Liu W, Liu R, Chen W L, Han D H, Xu K X. *Front. Nutr.*, **2021**, 8: 680627.
- [85] Yang J, Bai X, Wei M J, Jiang H, Xu L J. *Foods*, **2025**, 14(13): 2199.
- [86] Wei X, Kong D D, Zhu S P, Li S, Zhou S L, Wu W J. *Front. Plant Sci.*, **2022**, 13: 823865.
- [87] Wei X, Zheng W Q, Zhu S P, Zhou S L, Wu W J, Xie Z Y. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2020**, 238: 118453.
- [88] Gu H Y, Wang S F, Hu S Y, Wu X, Li Q Y, Zhang R R, Zhang J, Zhang W B, Peng Y. *Talanta*, **2024**, 274: 125968.
- [89] Wei X, Zhu S P, Zhou S L, Zheng W Q, Li S. *IEEE Access*, **2020**, 8: 184988–184996.
- [90] Xu Y, Zhong P, Jiang A M, Shen X, Li X M, Xu Z L, Shen Y D, Sun Y M, Lei H T. *Trends Anal. Chem.*, **2020**, 131: 116017.
- [91] Gu M H, Liu C, Huang H S, Zhang X, Li J G, Jiao Q B, Xu L, Yang M Y, Tan X. *Results Chem.*, **2025**, 16: 102446.
- [92] Wu M, Li Y H, Yuan Y, Li S, Song X X, Yin J Y. *Food Control*, **2023**, 145: 109498.
- [93] Xu Y, Koidis A, Tian X G, Xu S, Xu X Y, Wei X Q, Jiang A M, Lei H T. *Foods*, **2022**, 11(24): 4100.
- [94] Sun H X, Hua Z J, Yin C B, Li F, Shi Y. *Food Chem.*, **2024**, 440: 138207.
- [95] Chen L T, Gao W, Jin X N, Zhang Q, Wang Z Q. *Foreign Electron. Meas. Technol.* (陈立同, 高文, 金鑫宁, 张擎, 王志强. 国外电子测量技术), **2022**, 41(12): 140–147.

(责任编辑: 盛文彦)