DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250919006
引用格式: 廖和菁, 黄素萍, 边勇, 等. 基于矿物元素分析的三文鱼国内外产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 21–28.
LIAO HJ, HUANG SP, BIAN Y, *et al*. Research on the traceability of *Salmon* origins from domestic and international sources based on mineral element analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 21–28. (in Chinese with English abstract).

基于矿物元素分析的三文鱼国内外产地溯源研究

廖和菁[1*], 黄素萍[1], 边　勇[2], 胡礼渊[1], 林崇武[1], 张国良[3], 辛　攀[3], 苏海龙[3], 何华锋[4], 郑　娟[3*]

(1. 东兴海关综合技术服务中心, 东兴　538100; 2. 中国海关科学技术研究中心, 北京　100026; 3. 北京海关, 北京　100026; 4. 广西医科大学公共卫生学院, 南宁　530021)

摘　要: 目的　探讨矿物元素分析对三文鱼产地溯源的可行性。**方法**　以电感耦合等离子体质谱仪法测定罗群岛、挪威、苏格兰、新疆 4 个产区 40 份三文鱼中 20 种矿物元素含量, 对测定结果采用 SPSS 27.0 软件进行差异分析、主成分分析和 Fisher 判别。**结果**　Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 11 种矿物元素在不同产区间存在显著性差异(P<0.05), Zn、Sr、Sn、Sb、Pb、Mn 6 种矿物元素不存在显著性差异(P>0.05)。根据主成分分析, 4 个主成分的累计方差贡献率为 80.864%, 确定了 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 11 种矿物元素是 4 个产区三文鱼中矿物元素差异的特征因素。基于这 11 种矿物元素所建立的判别模型对新鲜三文鱼产地来源的整体判别正确率为 100.0%, 交叉验证结果的正确率亦为 95.0%。**结论**　矿物元素分析是实现法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆 4 个产区新鲜三文鱼产地溯源的有效方法, 为打击三文鱼伪报产地和标签欺诈等行为提供了技术支撑。

关键词: 矿物元素; 电感耦合等离子体质谱法; 三文鱼; 产地溯源

Research on the traceability of *Salmon* origins from domestic and international sources based on mineral element analysis

LIAO He-Jing[1*], HUANG Su-Ping[1], BIAN Yong[2], HU Li-Yuan[1], LIN Chong-Wu[1], ZHANG Guo-Liang[3], XIN Pan[3], SU Hai-Long[3], HE Hua-Feng[4], ZHENG Juan[3*]

(1. *Dongxing Customs Comprehensive Technical Service Center*, *Dongxing* 538100, *China*; 2. *Science and Technology Research Center of China Customs*, *Beijing* 100026, *China*; 3. *Beijing Customs*, *Beijing* 100026, *China*; 4. *Public Health School*, *Guangxi Medical University*, *Nanning* 530021, *China*)

ABSTRACT: Objective　To investigate the feasibility of mineral element analysis for tracing the geographical origin of *Salmon*. **Methods**　The content of 20 kinds of mineral elements in 40 *Salmon* samples from the Faroe

收稿日期: 2025-09-19
基金项目: 海关总署科研项目(2023HK131)
第一作者/*通信作者: 廖和菁(1986—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 363985487@qq.com
***通信作者:** 郑娟(1980—), 女, 主要研究方向为食品安全监管。E-mail: jamie_zheng001@qq.com

Islands, Norway, Scotland and Xinjiang were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The obtained data were processed with SPSS 27.0 software for variance analysis, principal component analysis and Fisher discriminant analysis. **Results** The 11 kinds of mineral elements (Na, Mg, K, Ca, Fe, Cu, V, Cr, Co, As, Hg) showed significant differences among the different origins (P<0.05), while 6 kinds of elements (Zn, Sr, Sn, Sb, Pb, Mn) did not show significant differences (P>0.05). According to principal component analysis, the cumulative variance contribution rate of the 4 principal components was 80.864%, and it was determined that 11 kinds of mineral elements, namely Na, Mg, K, Ca, Fe, Cu, V, Cr, Co, As and Hg, were the characteristic factors of the differences in mineral elements among the *Salmon* from the 4 production areas. The discriminant model established based on these 11 kinds of mineral elements had an overall correct discrimination rate of 100.0% for the origin of fresh *Salmon*, and the correct rate of cross-validation results was also 95.0%. **Conclusion** Mineral element analysis is an effective method for tracing the geographical origin of fresh *Salmon* from the Faroe Islands, Norway, Scotland and Xinjiang, providing technical support for combating the misrepresentation of the geographical origin and label fraud of *Salmon*.

KEY WORDS: mineral elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; *Salmon*; origin traceability

0 引 言

三文鱼在生物学上最早是指鲑科鱼鲑属(*Salmo*)的大西洋鲑鱼(*Salmo salar*)[1], 主要分布在大西洋与太平洋、北冰洋交界的水域[2–4], 鲑科鱼类涵盖 3 个亚科、7 个属, 约 67 种鱼类[5]。因其富含优质蛋白、不饱和脂肪酸, 并具有独特风味, 三文鱼已成为全球范围内备受青睐的高端水产品[6–7]。

随着消费需求的急剧增长, 三文鱼产业已形成从挪威、苏格兰等国外主产区, 延伸至包括新疆在内的优质虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)养殖基地的庞大产业链。尽管虹鳟同属鲑科, 但其市场价格远低于大西洋鲑鱼。此外, 不同产地的三文鱼在风味上亦存在差异。由于三文鱼多以切片的形式销售, 仅凭外观难以准确判别其种类与产地, 巨大的价格差异进一步诱发了产地虚标、种类冒充等食品安全与欺诈问题。这些行为不仅侵犯消费者权益, 扰乱了市场秩序, 还可能因未声明的过敏原或养殖环境污染等因素带来健康风险。因此, 建立一种快速、准确的三文鱼的产地溯源方法, 对保障食品安全与市场公平具有重要意义。

目前, 水产品溯源技术主要包括分子生物学技术[8–11]、光谱分析技术[12–16]、稳定同位素分析法[17–22]以及矿物元素分析[23–27]等技术。然而这些方法各有其局限性, 分子生物学方法易受到加工过程中 DNA 降解的影响, 光谱技术稳定性常受样品水分、脂肪含量和物理状态干扰, 稳定同位素检测设备昂贵。相比之下, 矿物元素分析技术基于生物体从生长水体、饲料及环境中吸收并累积特定元素, 形成反映其产地特征的“元素指纹”。尤其对于养殖鱼类, 饲料是矿物元素的重要来源之一, 其配方与地域来源进一步强化了元素组成与产地的关联性, 从而为溯源提供了稳定依据。在三文鱼产地溯源研究中, 现有文献多集中于国外主要产区, 而对进口与国产三文鱼之间的产地判别仍鲜有报道。为此, 本研究采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定了来自法罗群岛、挪威、苏格兰和新疆 4 个产区的三文鱼样本中 20 种矿物元素(包括 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、Zn、V 等)的含量。通过多重比较分析筛选出具有显著差异的元素, 并进一步进行主成分分析, 提取特征值大于 1 的主成分, 最终确定 11 种关键判别元素。在此基础上, 利用 Fisher 判别分析建立模型, 并采用留一法交叉验证评估其判别性能。本研究构建了一套针对上述四产区体系的高精度判别模型, 不仅为打击三文鱼伪报产地和标签欺诈等行为提供了技术支撑, 也对提升进口水产品风险监管能力、回应公共舆论关切具有重要现实意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大西洋鲑鱼共 30 条, 法罗群岛、挪威、苏格兰 3 个进口产地, 来源于不同的境外生产企业, 购自易网聚鲜网络科技(北京)有限公司; 新疆虹鳟鱼 10 份, 产地: 新疆伊犁、天山, 购自杭州京鲜采农业科技有限公司; 三文鱼验证样品(原产地挪威、法罗群岛、苏格兰、新疆各 2 份(每份约 300 g), 购自南宁海吉星, 详细样品信息见表 1。

65%硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 多种元素混合标准溶液: Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Cd、Sn、Sb、Pb(质量浓度 100 μg/mL), 单一元素标准溶液: Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Hg(质量浓度 1000 μg/mL), 内标混标溶液: Bi、Ge、In、Re、Rh、Sc(质量浓度 100 μg/mL)(国家有色金属及电子材料分析测试中心); Li、Be、In、U 质谱调谐液混合标准溶液(质量浓度 10 μg/mL, 美国 Agilent 公司)。

表 1　采集的三文鱼实验样品详细信息

Table 1　Detailed information of the collected *Salmon* experimental samples

国家/地区	境外生产企业/产区	条数	取样部位	重量/g	品种
挪威	NORDLAKS PRODUKTER AS AVD STOKMARKNES	2	中段带骨	300~500	大西洋鲑
	SOTRA FISKEINDUSTRI AS	2	中段带骨	500	大西洋鲑
	Bremnes Seashore As Avd Produksjon	2	中段带骨	500	大西洋鲑
	MOWI AVD EGGEBØNES PROCESSING	2	中段带骨	500	大西洋鲑
	GRIEG SEAFOOD ROGALAND AS AVD STJERNELAKS	2	中段带骨	500	大西洋鲑
苏格兰	Scottish Sea Farms Ltd, South Shian	5	中段带骨	500	大西洋鲑
	Scottish Sea Farms Limited	5	中段带骨	500	大西洋鲑
法罗群岛	FO 116, Mowi Faroes	4	中段带骨	500	大西洋鲑
	FO189, Bakkafrost Processing	3	中段带骨	500	大西洋鲑
	FO125, Bakkafrost Processing, Glyvrar	3	中段带骨	500	大西洋鲑
中国新疆	伊犁天山	10	中段带骨	500	虹鳟鱼

1.2　仪器与设备

Agilent 7800 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Exceed-Ad-EDI-16 超纯水机(成都唐氏康宁科技发展有限公司); MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司); BHW-09C 控温赶酸器(上海博通化学科技有限公司); Puiverisette11 刀式研磨仪(德国飞驰公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　样品制备

对三文鱼样品进行编号, 法罗群岛大西洋鲑(编号 1~10)、挪威大西洋鲑(编号 11~20)、苏格兰大西洋鲑(编号 21~30), 新疆虹鳟(编号 31~40), 对中段部位鱼肉去除中间的鱼骨后, 用刀式混合研磨仪磨碎, 将制备好的试样装入洁净的容器内, 密封并标明标记, 并冷冻保存于–18 ℃冰箱。

1.3.2　样品前处理

参照 GB 5009.268—2025《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》执行, 称取鱼肉样品 0.5~1.0 g(精确至 0.001 g), 置于消解内罐中, 加入 5 mL 硝酸, 将消解管置于 120 ℃赶酸电热板上预消解 20~30 min[28]进行预消解, 将消解内罐加外盖旋紧放入微波消解装置中, 按设定参数进行消解, 微波消解程序见表 2。消解后取出微波消解管, 于通风橱内小心打开内外盖开罐排气, 用少量水冲洗内盖, 将微波消解管放至赶酸仪中, 于 100 ℃加热 30 min, 冷却后, 倒出样液后再用水洗消解管至少 3 次, 合并于刻度准确的 50 mL 塑料离心管中, 用水定容至 50 mL 刻度, 混匀待测, 同时做空白试验。

1.3.3　仪器采集条件

使用 He 碰撞模式, 减少干扰。通过测试质谱调谐液优化 ICP-MS 的仪器采集方法参数。优化后的采集方法参数为: 射频功率: 1550 W; 等离子体气体: 15.0 L/min; 辅助气流量: 1.0 L/min; 雾化气流量: 1.0 L/min; 雾化室温度: 2 ℃; 碰撞模式: He 模式; 碰撞池氦气流量: 3.5 mL/min。采样深度: 8 mm; 采样锥孔径: 1.0 mm, 截取锥孔径: 0.4 mm; 采样时间: 40 s; 重复次数: 3 次。

表 2　微波消解程序

Table 2　Program of microwave digestion

步骤	功率/W	温度/℃	升温时间/min	保持时间/min
1	1800	130	10	3
2	1800	160	3	5
3	1800	180	4	15

1.3.4　标准曲线的建立及定量限

吸取适量多元素标准贮备液或单元素混合标准贮备液, 用 5%硝酸溶液逐级稀释配成混合标准溶液系列, Hg 在配制储备液添加 0.2‰的 Au 元素作为稳定剂, 各元素标准系列质量浓度见表 3。通过 T 型三通在线引入。以标准工作液质量浓度为横坐标(X, μg/L), 以各元素响应值与相应内标元素响应值的比值为纵坐标(Y), 建立标准工作曲线。连续测定 11 次样品空白溶液的响应值, 计算标准偏差(σ), 分别以 3σ、10σ 对应的质量浓度为检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)。

表 3　20 种矿物元素标准系列浓度

Table 3　Standard series concentrations of 20 kinds of mineral elements

元素	标准系列质量浓度/(μg/L)
Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Cd、Sn、Sb、Pb	0、1.0、5、10、20、30、40、50
Hg	0、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0
Na、Mg、K、Ca、	0、400、2000、4000、1200、2000
Al、Fe	0、100、500、1000、3000、5000
Cu、Zn	0、10、50、100、300、500
Sr	0、20、100、200、600、1000

1.3.5 方法验证

选取一份三文鱼样品，添加相当于各标准曲线中间浓度进行加标回收，平行测定 6 次，计算加标回收率和各元素含量的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)，以验证方法的准确度。

1.3.6 样品测定

按照 1.3.2 对样品进行前处理，选择 1.3.4 中合适的标准系列质量浓度对样品中 20 种矿物元素样品含量进行测定。

1.4 数据处理

采用 SPSS 27.0 统计软件对结果进行主成分分析，提取特征值大于 1 的主成分，再用 Fisher 函数和留一法交叉验证来做判别分析，建立判别模型。

2 结果与分析

2.1 标准曲线、检出限、定量限及加标回收

20 种矿物元素的标准曲线、检出限及定量限如表 4 所示，各元素线性决定系数值在 0.9998~1.0000 之间，表明各元素线性关系良好，满足分析要求。本研究中各元素的检出限和定量限分别在 0.000725~0.990100 μg/L、0.002740~2.970000 μg/L，回收率范围为 90.1%~106.8%，各元素质量浓度的 RSDs 为 1.3%~6.9%，说明该方法可以对三文鱼样品各矿物元素含量进行测定。

2.2 法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆三文鱼矿物元素含量差异

测定结果显示，所有样本中 Al、Ni、Cd 3 个元素均未检出。4 个区域三文鱼的各矿物元素含量平均值及标准偏差见表 5。鱼类体内的矿物元素含量受很多因素的影响，例如饲料水平、年龄、性别、水中的矿物组成、捕捞季节等[29–30]等，数据表明，新疆产三文鱼的 Ca 含量明显低于各进口产区，此外，新疆三文鱼中 As 含量均低于进口产区，尤其值得注意的是，Sr、V、Cr、Mn、Co 5 种元素在新疆产三文鱼中均未达到定量限，而在进口三文鱼中均有明显检出，这一差异可能与养殖环境密切相关，大西洋鲑为海水养殖，而虹鳟属淡水养殖，受基底岩层溶出及洋流交换等作用影响，大洋海水中 As、Sr、V、Cr 等元素的溶解度与背景浓度通常远高于淡水环境。这种显著的环境本底差异，直接导致了不同产地三文鱼体内矿物元素累积特征的分化。通过描述统计量分析和多重比较，结果表明，Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 11 种矿物元素在不同产区间存在显著性差异(P<0.05)，Zn、Sr、Sn、Sb、Pb、Mn 6 种矿物元素不存在显著性差异。

表 4 20 种元素的线性方程、LODs 及 LOQs

Table 4 Linear regression equation, LODs and LOQs for 20 kinds of elements

元素	内标物	线性回归方程	相关系数(r^2)	LODs/(μg/L)	LOQs/(μg/L)
V	Sc	Y=8.086×10^{-2}X–1.096×10^{-4}	1.0000	0.001463	0.004870
Cr	Sc	Y=9.572×10^{-2}X–1.331×10^{-4}	1.0000	0.010410	0.034700
Mn	Sc	Y=8.672×10^{-2}X–2.213×10^{-4}	1.0000	0.018100	0.060300
Co	Ge	Y=3.252×10^{-1}X–1.080×10^{-4}	1.0000	0.000725	0.002740
Ni	Ge	Y=7.839×10^{-2}X–1.089×10^{-4}	0.9998	0.198600	0.487000
As	Ge	Y=2.479×10^{-2}X–8.550×10^{-5}	1.0000	0.009870	0.028800
Sr	Rh	Y=1.879×10^{-2}X–9.964×10^{-6}	1.0000	0.146100	0.488000
Cd	In	Y=4.998×10^{-3}X–7.770×10^{-7}	1.0000	0.001880	0.004780
Sn	In	Y=1.312×10^{-2}X–4.419×10^{-4}	1.0000	0.009890	0.029600
Sb	In	Y=1.322×10^{-2}X+1.379×10^{-5}	0.9998	0.009760	0.027800
Hg	Bi	Y=1.369×10^{4}X–5.006×10	0.9998	0.000987	0.002980
Pb	Bi	Y=1.731×10^{5}X+3.272×10^{2}	1.0000	0.017700	0.044300
Na	Sc	Y=2.246×10^{-2}X–2.794×10^{-2}	0.9998	0.857200	2.854000
Mg	Sc	Y=1.325×10^{-2}X–3.619×10^{-3}	1.0000	0.262500	0.874000
Al	Sc	Y=9.014×10^{-3}X–8.315×10^{-4}	0.9998	0.211100	0.703000
K	Sc	Y=1.658×10^{-2}X–2.776×10^{-2}	0.9998	0.990100	2.970000
Ca	Sc	Y=5.445×10^{-5}X–5.230×10^{-5}	1.0000	0.959400	2.878000
Fe	Sc	Y=1.041×10^{-1}X–2.086×10^{-2}	1.0000	0.899000	2.697000
Cu	Ge	Y=1.945×10^{-1}X–9.654×10^{-4}	1.0000	0.047050	0.188000
Zn	Ge	Y=3.250×10^{-2}X–2.502×10^{-3}	0.9998	0.489000	1.960000

表 5　4 个产地三文鱼矿物元素含量(mg/kg, *n*=3)

Table 5　Content of mineral elements in *Salmon* from 4 different origins (mg/kg, *n*=3)

元素	法罗群岛	挪威	苏格兰	新疆
Na	455.033±74.461^{a}	445.911±50.508^{a}	345.237±77.141^{b}	410.947±49.615^{ab}
Mg	259.655±23.942^{a}	217.359±17.633^{b}	222.010±19.455^{b}	254.388±15.899^{a}
K	3319.278±316.790^{a}	2695.642±196.667^{b}	2712.631±260.451^{b}	3176.880±396.776^{a}
Ca	164.832±252.693^{ab}	391.599±196.853^{a}	261.952±322.739^{ab}	53.058±4.195^{b}
Fe	1.884±1.999^{a}	ND^{b}	0.507±1.604^{ab}	0.714±1.509^{ab}
Cu	0.520±0.193^{a}	0.229±0.091^{b}	0.286±0.041^{b}	0.349±0.067^{b}
Zn	4.056±0.928^{a}	3.820±1.054^{a}	3.199±0.303^{a}	3.454±0.297^{a}
Sr	1.728±3.981^{a}	1.817±1.476^{a}	1.274±1.532^{a}	ND^{a}
V	0.037±0.039^{a}	0.028±0.009^{ab}	0.009±0.004^{bc}	ND^{c}
Cr	0.025±0.080^{b}	0.444±0.094^{a}	0.167±0.117^{a}	ND^{c}
Mn	2.409±0.732^{a}	2.530±1.645^{a}	1.922±1.385^{a}	ND^{a}
Co	0.058±0.029^{a}	0.043±0.004^{a}	0.023±0.011^{b}	ND^{c}
As	12.908±3.553^{a}	7.036±0.599^{c}	10.519±0.730^{b}	0.251±0.098^{d}
Sn	ND^{a}	0.006±0.018^{a}	0.003±0.010^{a}	ND^{a}
Sb	0.014±0.023^{a}	0.012±0.020^{a}	0.026±0.028^{a}	ND^{a}
Hg	0.029±0.008^{a}	0.010±0.001^{b}	0.027±0.003^{a}	0.010±0.001^{b}
Pb	0.017±0.036^{a}	ND^{a}	0.042±0.073^{a}	ND^{a}

注: 同行标相同小写字母表示无显著差异(P>0.05); 不同小写字母表示显著性差异(P<0.05)。ND 为检测含量低于 LOD。

2.3　法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆三文鱼矿物元素含量主成分分析

为了达到降维的目的, 对有显著差异的 11 组元素数据进行主成分分析, 采用巴特利特(Bartlett)球形度检验和抽样适合性检验(Kaiser-Meyer-Olkin, KMO), KMO 为 0.511>0.5, 巴特利特球形度检验的显著性小于 0.001, 说明各变量之间的存在相关性可以进行主成分分析。提取特征值大于 1 的 4 个主成分, 由表 6 可知前 4 个主成分的累计方差贡献率为 80.846%, 可充分达到反映原始信息的目的。结合旋转后的成分载荷矩阵可以看出第 1 主成分主要综合了 K、Mg、Cu、Ca 元素含量信息, 第 2 主成分主要反映了 V、Co 元素含量信息, 第 3 主成分主要综合了 Hg、Cr、As 元素含量信息, 第 4 主成分联合了 Fe、Na 元素含量信息。基于上述实验分析, 结果显示法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆三文鱼矿物元素存在差异规律, 成功寻获并识别特征指标, 为构建产地溯源判别模型提供技术理论依据。

2.3.1　法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆三文鱼矿物元素含量判别分析

用 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 11 种具有显著性差异的矿物元素进行线性判别分析。利用 Fisher 函数、交叉检验进行判别分析。具体判别模型计算如公式(1)~(4):

$$Y_a$$=–225.591+0.154Na+1.366Mg–0.018K–0.002Ca–1.263Fe+63.716Cu–382.793V+8.507Cr+31.448Co+10.664As–2489.801Hg　(1)

$$Y_b$$=–177.348+0.177Na+1.476Mg–0.016K+0.001Ca–1.664Fe–19.687Cu–609.481V–2.264Cr–93.899Co+7.933As–3476.361Hg　(2)

$$Y_c$$=–162.694+0.132Na+1.369Mg–0.019K+0.001Ca–0.758Fe+7.264Cu–523.953V+17.516Cr–136.337Co+9.221As–2582.548Hg　(3)

$$Y_d$$=–199.478+0.199Na+1.675Mg–0.016K–0.267Fe–82.633Cu–783.563V–33.001Cr–148.218Co+4.198As–3122.619Hg　(4)

表 6　4 个产地三文鱼样品矿物元素旋转后的成分载荷矩阵及累计方差贡献率

Table 6　Rotated component loading matrix and cumulative variance contribution rates of mineral elements in *Salmon* samples from 4 origins

矿物元素	主成分			
	1	2	3	4
K	0.918	–0.037	0.008	0.150
Mg	0.908	0.037	–0.020	–0.002
Cu	0.687	–0.090	0.195	0.564
Ca	–0.556	0.502	0.014	–0.113
V	0.030	0.899	–0.005	–0.063
Co	–0.055	0.855	0.242	0.070
Hg	0.311	0.213	0.870	0.033
As	–0.033	0.590	0.747	0.085
Cr	–0.452	–0.202	0.649	0.032
Fe	0.186	–0.105	0.148	0.910
Na	–0.036	0.491	–0.397	0.634
方差贡献率/%	28.849	25.523	15.465	11.010
累积贡献率/%	28.849	54.371	69.836	80.846

式中: Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 为矿物元素值; Y_a、Y_b、Y_c和 Y_d分别为法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆 4 个产区三文鱼中矿物元素含量值。提取模型前 3 个典型判别函数, Willks' Lambda 检验结果进一步证实, 在 α=0.05 的显著性水平下, 3 个函数对分类效果均为显著, 表明判别模型拟合率可接受, 其中判别函数 1 和判别函数 2 累积解释判别模型能力为 93.4%, 利用判别函数 1 和判别函数 2 的得分值作散点图, 见图 1。由图 1 可知, 法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆 4 个产区间的三文鱼均有一定距离, 可有效区分开。

利用上述判别模型对样品归类, 由表 7 可以看出, 此模型对三文鱼产地来源的整体判别正确率为 100.0%, 交叉验证结果的正确率亦为 95.0%。说明 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 对三文鱼产地的判别效果较好。

2.3.2 市场购买三文鱼未知样品验证

为检验模型的实际应用效果, 本研究采集了来自 4 个产区的 8 份市场盲样(每个产区 2 份)进行外部验证。应用已建立的 Fisher 判别模型对样品进行预测, 结果如表 7 所示, 模型对所有盲样的产地判别正确率达到 100.0%。该结果表明, 基于 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 这 11 种元素构建的判别模型, 不仅适用于训练集样本, 对未知来源的市场样品同样具有出色的预测能力。

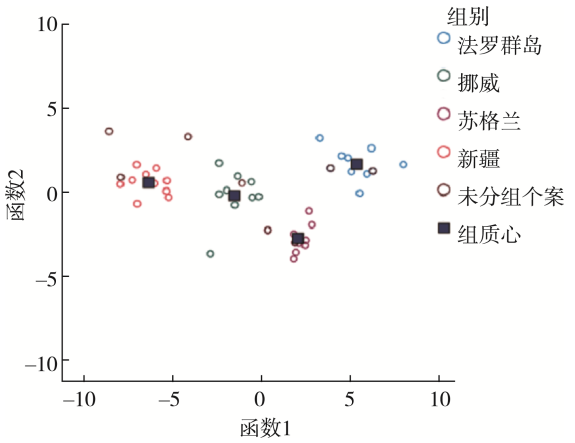


图 1 典则判别散点图

Fig.1 Scatter plot of canonical discriminant

表 7 判别分类结果

Table 7 Results of discrimination and classification

类别		地区	预测组成员信息				总计
			法罗群岛	挪威	苏格兰	新疆	
原始[a]	计数	法罗群岛	10	0	0	0	10
		挪威	0	10	0	0	10
		苏格兰	0	0	10	0	10
		新疆	0	0	0	10	10
		未分组个案	2	2	2	2	8
	比例/%	法罗群岛	100	0	0	0	100
		挪威	0	100	0	0	100
		苏格兰	0	0	100	0	100
		新疆	0	0	0	100	100
		未分组个案	25	25	25	25	100
交叉验证[b,c]	计数	法罗群岛	8	2	0	0	10
		挪威	0	10	0	0	10
		苏格兰	0	0	10	0	10
		新疆	0	0	0	10	10
	比例/%	法罗群岛	80	20	0	0	100
		挪威	0	100	0	0	100
		苏格兰	0	0	100	0	100
		新疆	0	0	0	100	100

注: a. 正确地对 100.0%个原始已分组个案进行了分类。b. 仅针对分析中的个案进行交叉验证。在交叉验证中, 每个个案都由那些从该个案以外的所有个案派生的函数进行分类。c. 正确地对 95.0%个进行了交叉验证的已分组个案进行了分类。

3 讨 论

本研究成功筛选出 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 共 11 种元素作为区分三文鱼产地的关键指标。该结果与王紫晔等[27]对挪威和智利三文鱼产地溯源的研究具有一致性, 其研究同样指出 Na、Ca、Fe、V、Cr、

As元素是有效的产地判别因子, 这从侧面印证了本研究所筛选元素指标的可靠性。其他不一致元素, 这可能归因于采样年份、具体养殖点水体环境或饲料配方的不同, 但核心元素组合的有效性得到了交叉验证。

本研究所有样本均于同一年份的 6 月至 7 月间采集, 这一设计虽保证了样本初始条件的一致性, 但也引入了两个关键限制, 首先, 它无法评估年际环境波动对鱼类元素指纹稳定性的影响。在交叉验证中, 出现两例法罗群岛样本被误判为挪威产区。这一情况很可能源于两地地理与海洋学特征的相似性——法罗群岛与挪威均位于东北大西洋, 共享相近的纬度、水温及水体元素背景, 从而导致其养殖三文鱼的矿物元素谱系较为接近。对于地理邻近的产区, 可能需要引入稳定同位素或脂肪酸谱等补充技术, 以构建分辨率更高的溯源体系。

4　结　论

本研究通过采用 ICP-MS 对法罗群岛、挪威、苏格兰、新疆 4 个产区中 40 份三文鱼中 Mg、Al、V、Cr、Mn 等 20 种矿物元素含量测定, 采用 SPSS 27.0 软件进行差异分析、主成分分析和 Fisher 判别, 确定了 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 11 种矿物元素是 4 个产区三文鱼中矿物元素差异的特征因素。基于这 11 种矿物元素所建立的判别模型对 4 个产区的新鲜三文鱼产地来源的整体判别正确率为 100.0%, 交叉验证结果的正确率亦为 95.0%。说明 Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu、V、Cr、Co、As、Hg 对新鲜三文鱼产地的判别效果较好。同时对市场购买的三文鱼样品进一步验证判别模型, 正确率为 100%, 可用于生鲜市场三文鱼产地快速鉴别, 因本次验证的样品较有限, 没有考虑不同采样时间、不同采样部位的影响, 加工产品的适用性等方面, 产地溯源的可靠性和稳定性还需要大量收集样品, 对于地理邻近的产区, 可能需要引入稳定同位素或脂肪酸谱等补充技术, 以构建分辨率更高的溯源体系。

参考文献

[1] XIONG X, D'AMICO P, GUARDONE L, *et al*. The uncertainty of seafood labeling in China: A case study on cod, salmon and tuna [J]. Marine Policy, 2016, 68: 123–135.

[2] WILLIAM DPD, THOMAS WI, JESSICA Q, *et al*. Fine-scale spatiotemporal variation in juvenile Chinook salmon distribution, diet and growth in an oceanographically heterogeneous region [J]. Progress in Oceanography, 2021, 193: 102512.

[3] SPRAGUE M, FAWCETT S, BETANCOR MB, *et al.* Variation in the nutritional composition of farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets with emphasis on EPA and DHA contents [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 94: 103618.

[4] 龚漱玉. 反复冻融对生鲜三文鱼品质的影响[J]. 食品工业, 2019, 40(5): 12–15.
GONG SY. Effect of repeated freeze-thawing on meat quality of fresh *Salmon* meats [J]. The Food Industry, 2019, 40(5): 12–15.

[5] IRAJ HS, JÖRG F, PATRICK B, *et al*. A genomic perspective on an old question: *Salmotrouts* or *Salmo trutta* (Teleostei: Salmonidae) [J]. Molecular Phylogenetics and Evolution, 2021, 162: 107204.

[6] 屈菲, 王秋艳, 赵大千, 等. 三文鱼鱼松中大西洋鲑鱼成分荧光定量 PCR 检测方法的建立[J]. 中国口岸科学技术, 2022, 4(4): 61–66.
QU F, WANG QY, ZHAO DQ, *et al*. Establishment of fluorescence quantitative PCR method for the detection of Atlantic *Salmon* components in salmon pine [J]. China Port Science Technology, 2022, 4(4): 61–66.

[7] 陈佳敏, 赵前程, 栾倩, 等. 烟熏三文鱼加工工艺及微生物质量控制研究进展[J]. 肉类研究, 2024, 38(7): 71–77.
CHEN JM, ZHAO QC, LUAN Q, *et al*. Recent progress in the processing and microbial quality control of smoked *Salmon* [J]. Meat Research, 2024, 38(7): 71–77.

[8] ZHAO XN, MU M, LI A, *et al*. Identification of *Salmon* aquatic products sold in Qingdao using DNA barcoding technology [J]. Progress in Fishery Sciences, 2021, 42(4): 184–191.

[9] 潘影俊男, 苗雅倩, 陈凤明, 等. 微型 DNA 条形码技术鉴定鱼胶物种[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(18): 298–305.
PAN YJN, MIAO YQ, CHEN FM, *et al*. Species identification of fish maw by mini-DNA barcoding technology [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(18): 298–305.

[10] ZHANG Y, ZENG XJ, MA TC, *et al*. Identification of unique peptide markers for rape (*Brassica napus* L.) honey with untargeted and targeted proteomics approaches and its application in honey adulteration analysis [J]. Food Chemistry, 2025, 483: 144256.

[11] WILWET L, SHAKILA RJ, SIVARAMAN B, *et al*. Rapid detection of fraudulence in seven commercial shrimp products by species-specific PCR assays [J]. Food Control, 2021, 124: 107871.

[12] CHEN H, TAN C, LIN Z. Geographical origin identification of ginseng using near-infrared spectroscopy coupled with subspace-based ensemble classifiers [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 304: 123315.

[13] XIAO J, XIA A, GENG T, *et al*. Traceability and authenticity identification of northeast rice based on portable energy dispersive x-ray fluorescence (p-XRF) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 148: 108379.

[14] HAN J, HU Q, WANG Y. Geographical origin identification of *Dendrobium officinale* based on FT-NIR and ATR-FTIR spectroscopy [J]. Food Bioscience, 2025, 63: 105753.

[15] MAHAY KM, SHARMA A, SHARMA V. Advancing tobacco authentication through a synergistic approach using ATR-FTIR spectroscopy and machine learning [J]. Microchemical Journal, 2024, 207: 112163.

[16] 李庆波, 毕智棋, 石冬冬. 基于能量色散 X 射线荧光光谱的鱼粉产地溯源方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 745–749.
LI QB, BI ZQ, SHI DD. The method of fishmeal origin tracing based on EDXRF spectrometry analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis Journal, 2021, 41(3): 745–749.

[17] 区兑鹏, 张小军. 水产品溯源技术研究进展[J]. 水产科技情报, 2021,

48(6): 342–349.
OU DP, ZHANG XJ. Research progress on traceability technology of aquatic products [J]. Fisheries Science & Technology Information, 2021, 48(6): 342–349.

[18] WILKINSON DJ, BROOK MS, SMITH K. Principles of stable isotope research-with special reference to protein metabolism [J]. Clinical Nutrition Open Science, 2021, 36: 111–125.

[19] WANG D, YAO C, LU Y, *et al*. Origin traceability of chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using multi-stable isotopes and explainable machine learning [J]. Foods, 2025, 14(14): 2458.

[20] RUIBIN B, FENG X, ZHIQIANG L, *et al*. Combining stable C, N, O, H isotope and multi-element with chemometrics for identifying the geographical origins of *Codonopsis pilosula* [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 123: 105560.

[21] DONG X, HAN C, LI L. Stable isotope ratio analysis for the authentication of sea urchin (*Mesocentrotus nudus*) from different culture areas in the North Yellow Sea, China [J]. Aquaculture, 2022, 561: 738637.

[22] 洪赫阳, 田秀慧, 温丰功, 等. 利用稳定同位素进行农产品产地溯源和真伪鉴别研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 6889–6897.
HONG HY, TIAN XH, WEN FG, *et al*. Research progress in origin traceability and authenticity identification of agricultural products using stable isotope [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(21): 6889–6897.

[23] CHEN K, XUE H, SHI Q, *et al*. Geographical identification of Chinese wine based on chemometrics combined with mineral elements, volatile components and untargeted metabonomics [J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101412.

[24] ZHU Y, GUO H, ZHENG H, *et al*. Application of isotope and multi-element fingerprinting in subregional milk authentication-The case of Ningxia, China [J]. Food chemistry, 2024, 467: 142261.

[25] DAVIS R, BOYD C, WAKEFIELD J, *et al*. Trace element concentrations in white leg shrimp *Litopenaeus vannamei* from retail stores in the EU, UK, and USA and the ability to discern country of origin with classification models [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 655–661.

[26] LUO R, JIANG T, CHEN X, *et al*. Determination of geographic origin of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using integrated stable isotope and multi-element analyses [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 1–7.

[27] 王紫晔, 王正亮, 黄珏, 等. 基于 DNA 条形码和矿物元素指纹的三文鱼物种鉴定和产地溯源技术[J]. 中国食品学报, 2021, 21(6): 251–258.
WANG ZY, WANG ZL, HUANG Y, *et al*. Species Identification and origin traceability of Salmon based on DNA barcode and mineral element fingerprint [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(6): 251–258.

[28] 黄锐敏, 郑云云, 苏德森, 等. 不同前处理方法对 ICP-MS 法测定热带水果中主要重金属元素的影响[J]. 福建农业科技, 2019(5): 39–43.
HUANG RM, ZHENG YY, SU DS, *et al*. Effects of different pretreatment methods on the determination of major heavy metal elements in tropical fruits by ICP-MS Method [J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2019(5): 39–43.

[29] PINTO FR, DUARTE AM, SILVA F, *et al*. Annual variations in the mineral element content of five fish species from the Portuguese coast [J]. Food Research International, 2022, 158: 111482.

[30] MOLKENTIN J, MEISEL H, LEHMANN I, *et al*. Identification of organically farmed Atlantic salmon by analysis of stable isotopes and fatty acids [J]. European Food Research and Technology, 2006, 224(5): 535–543.

(责任编辑: 韩晓红 冯东慧)