

基于 F-AAS、GF-AAS 对云南石榴蜂蜜中矿质元素进入途径研究

陈超¹, 付彦青¹, 郭妍¹, 张政¹, 赵风云^{1,2}

(1. 昆明理工大学食品安全研究院, 云南昆明 650500)(2. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃兰州 730070)

摘要: 石榴蜂蜜为云南蒙自地区的特色蜂蜜。本文利用火焰原子吸收光谱仪(F-AAS)、石墨炉原子吸收光谱仪(GF-AAS)测定石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)及生境的土壤和水中9种矿质元素(K、Na、Pb、Cd、Zn、Mn、Mg、As和Cu)的含量。表明:石榴蜂蜜中K元素含量最高(283.68 mg/kg), Cd元素含量最低(0.008 mg/kg)。聚类分析和雷达图均显示石榴花对石榴蜂蜜中矿质元素含量的影响最大, 其中K元素从花中进入到石榴蜂蜜的比例最大(37.79%); Cd元素的比例最少(0.46%)。相关性分析表明, 石榴蜂蜜中的各矿质元素与植株各器官、水均有不同程度的显著相关, 其中花中的K、Na、Zn、Mn和Mg, 根中的Pb、Cd和As, 水中的Na、Mn和As, 茎中Pb和Mn, 叶中的Zn元素均与石榴蜂蜜呈显著相关。本研究表明, 石榴蜂蜜中的矿质元素除直接来源于“土壤-植株-花蜜”这个生物链外, 还与环境和人类活动等因素有关。

关键词: 石榴蜂蜜; 矿质元素; 聚类分析; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2017)4-128-133

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.4.020

Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Analysis of the Source of Mineral Elements in *Punica granatum* Honey from Yunnan

CHEN Chao¹, FU Yan-qing¹, GUO Yan¹, ZHANG Zheng¹, ZHAO Feng-yun^{1,2}

(1. Food Safety Institute, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(2. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: *Punica granatum* honey is a featured product of the Mengzi region in Yunnan. The contents of nine mineral elements (potassium, sodium, lead, cadmium, zinc, manganese, magnesium, arsenic, and copper) in *P. granatum* honey, the plant organs of *P. granatum* (roots, stems, leaves, and flowers), and the soil and water of the habitat were evaluated with flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) or graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) here. The results showed that in *P. granatum* honey, the elements with the highest content (283.68 mg/kg) and the lowest content (0.008 mg/kg) were potassium and cadmium, respectively. Cluster analysis and radar charts showed that the flower of *P. granatum* had the most significant impact on the mineral contents of the honey. The highest and lowest percentages of the elements that entered the *P. granatum* honey from flowers were potassium (37.79%) and cadmium (0.46%), respectively. Correlation analysis showed that the mineral contents in honey had significant correlations with different plant organs and the habitat water to varying extents. Among them, the potassium, lead, zinc, manganese, and magnesium in the flower, the lead, cadmium, and arsenic in the root, the sodium, manganese, and arsenic in the water, the lead and manganese in the stem, and the zinc in the leaf showed significant correlation with the contents in the honey. This study showed that besides the "soil-plant-nectar" chain, the mineral contents of *P. granatum* honey were also related to environmental factors and human activities.

Key words: *Punica granatum* honey; mineral elements; cluster analysis; correlation analysis

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜或蜜露经充分酿造而成的天然甜味物质^[1], 其主要成分是糖类、氨基酸和

收稿日期: 2016-04-06

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(31560576); 云南省教育厅基金项目(2014Y080)

作者简介: 陈超(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 发酵工程

通讯作者: 赵风云(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品生物技术

矿质元素等^[2]。作为一种天然食品, 蜂蜜中的矿物质含量虽然很少, 约占0.1~1%, 却有着非常重要的作用, 它不仅参与蜜蜂机体的物质代谢和生理反应, 还能为人体提供必需的微量元素。蜂蜜中含有K、Na和Fe等对人体有益的元素, 同时也含有Pb、Cd和As等有害元素。

矿物质无法通过生物体自身产生, 蜂蜜中的矿质

元素主要与蜜源植物及蜜蜂的生存环境有关^[3]。通过测定矿质元素,可以对蜂蜜进行溯源和鉴别掺假^[4]。Bromen^[5]等研究认为蜜蜂及其产品是一种很好的环境指示物,通过分析蜂蜜中矿质元素的种类和含量可以监测环境状况。近年来,国内外对蜂蜜中矿质元素的含量已有广泛的研究与探讨^[6],但对其来源途径以及环境对矿质元素含量的影响机制仍不十分清楚。

云南省矿产资源丰富,有“金属王国”之称,其特有的地质条件可能会影响该地区蜂蜜中矿质元素的组成。云南蒙自是全国石榴种植面积最大的地区之一,通过蜜蜂的授粉作用,可提高石榴果实的产量和品质,同时生产出云南特色蜂蜜-石榴蜂蜜(*Punica granatum* honey)。本文以石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)及生境的土壤和水为研究对象,利用火焰原子吸收光谱仪(F-AAS)、石墨炉原子吸收光谱仪(GF-AAS)测定了9种矿质元素,探讨石榴蜂蜜中矿质元素的来源和进入途径,为利用矿质元素对蜂蜜进行溯源、掺假和环境检测等研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

石榴蜂蜜采自蒙自地区4个蜂场(每个蜂场3个),12个样本均为封盖成熟蜜。石榴植株采自4个蜂场周围300 m范围内的12棵植株(每个蜂场3棵)的根、茎、叶和花,放入标本夹;将标本夹置于日光中或通风处,每日更换吸水纸,使样品充分干燥。土壤采自对应石榴植株的根系土壤,深度15~20 cm;将其放于样品盘,置于干燥环境自然风干。水样采自距蜂场500 m范围内的4个水塘,每个水塘采样3个,分别装入1 L聚乙烯样品瓶。

所有样品均于2014年4~5月采集,处理好的固体样本干燥后,研磨,过80目细筛,采用“四分法”选取检测样品。样品获得后及时进行分析,备用样品4℃密封贮存。

1.2 主要试剂

H₂O₂(30%),天津市风船化学试剂科技有限公司;HNO₃(65%),成都市科龙化工试剂厂;HF,上海冀轧实业有限公司;HClO₄,上海谱振生物科技有限公司;HCl,北京化工试剂厂,试剂均为优级纯。各元素标准溶液浓度为1000 μg/mL,产于国家有色金属及电子

材料分析测试中心。实验用水均为超纯水。

1.3 仪器与设备

NovAA400P 火焰石墨炉原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器股份公司。AL 204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。C21-FH 2103 多功能电磁炉,广东美的生活电器制造有限公司。Q-250B3 高速多功能粉碎机,上海冰都电器有限公司。聚四氟乙烯消解罐,上海楚柏实验室设备有限公司。UPHW-I-90T 优普系列超纯水机,成都超纯科技有限公司。

1.4 样品预处理及矿质元素检测

样品前处理:蜂蜜样品预处理参照 GB/T 18932.12-2002,植株各器官(根、茎、叶和花)预处理参照文献[7],土壤样品预处理参照文献[8]中方法;水样过0.45 μm 滤膜后,直接测定。

矿质元素测定:利用 F-AAS 测定样品中的 K、Na、Zn、Mn、Mg、As 和 Cu 元素;利用 GF-AAS 测定样品中的 Pb 和 Cd 元素,NH₄H₂PO₄ 作为基体改进剂。

1.5 数据分析

实验数据的统计和雷达图使用 Office Excel 2010 软件。实验数据的聚类分析和相关性分析使用 SPSS 22.0 软件。

2 结果与分析

2.1 矿质元素含量

通过测定石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)、土壤及水中的9种矿质元素含量,结果如表2所示。水中矿质元素总含量最少(121.63 mg/kg),石榴蜂蜜次之(332.63 mg/kg),土壤中的总含量最高(9284.86 mg/kg)。石榴植株不同器官中的矿质元素总含量呈“根>茎>叶>花”的规律。

蜂蜜、花和水中含量最高的均为 K 元素,分别为 283.68、750.54 和 88.17 mg/kg;根、茎、叶和土壤中的 Mg 含量均最高,分别为 1209.30、1165.67、1293.10 和 4065.93 mg/kg;水中含量最低是 As,其余样品中含量最低均是 Cd。

表1 石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)、土壤和水中矿质元素含量

Table 1 Contents of the mineral elements in honey, various organs (roots, stems, leaves, and flowers) of *Punica granatum*, and habitat soil and water (mg/kg)

	Statistics	Honey(n=12)	Roots(n=12)	Stems(n=12)	Leaves(n=12)	Flowers(n=12)	Soil(n=12)	Water(n=12)
K	Mean±SD	283.68±22.36	901.32±45.40	892.50±28.33	853.68±57.30	750.54±66.14	2321.45±169.30	88.17±8.00
	Range	265.08~296.52	889.48~919.25	789.44~911.26	783.29~911.05	741.18~752.76	2074.18~2568.73	78.08~90.09
Na	Mean±SD	34.06±2.14	354.62±16.63	348.07±29.53	73.25±4.58	108.69±23.90	1049.33±68.39	12.93±0.08
	Range	32.49~35.61	303.54~378.46	302.86~380.50	68.59~80.28	91.25~122.55	969.57~1236.47	12.54~13.27
Pb	Mean±SD	0.23±0.07	6.35±0.18	6.83±1.32	3.27±0.90	5.12±1.05	5.89±1.03	0.18±0.004
	Range	0.19~0.26	6.17~6.41	6.12~6.97	2.81~3.86	4.45~5.58	4.73~7.13	0.16~0.18
Cd	Mean±SD	0.008±0.001	2.30±0.15	2.29±0.17	1.02±0.06	1.66±0.70	0.74±0.22	0.03±0.003
	Range	0.007~0.009	2.16~2.42	2.01~2.34	0.84~1.15	1.04~2.05	0.42~1.01	0.02~0.03
Zn	Mean±SD	2.07±0.72	89.35±6.37	81.31±3.07	42.51±2.63	6.81±0.29	187.46±23.27	0.22±0.07
	Range	1.97~2.69	86.73~94.89	75.76~82.39	39.19~45.87	5.94~6.91	151.55~193.15	0.20~0.24
Mn	Mean±SD	5.81±0.32	157.86±14.28	143.79±16.21	174.81±17.40	21.10±1.47	1584.89±73.31	0.23±0.002
	Range	5.26~6.22	146.99~167.03	138.51~150.03	158.19~182.09	18.03~22.40	1488.44~1598.42	0.21~0.25
Mg	Mean±SD	6.41±1.43	1209.30±44.31	1165.67±28.16	1293.10±65.87	25.33±2.62	4065.93±181.82	19.71±2.75
	Range	5.47~8.39	1179.66~1248.78	1019.43~1241.29	1172.41~1321.00	24.34~27.73	3894.25~4177.57	18.04~24.83
As	Mean±SD	0.05±0.01	11.88±1.01	12.92±2.11	6.84±0.23	3.14±0.72	22.02±1.15	0.01±0.003
	Range	0.04~0.06	10.08~12.09	10.28~14.74	6.51~6.99	2.57~3.49	18.27~25.62	0.01~0.02
Cu	Mean±SD	0.32±0.01	13.57±1.20	7.53±1.12	3.67±0.35	5.41±0.82	47.15±5.72	0.15±0.002
	Range	0.25~0.37	11.88~14.42	6.99~8.29	3.23~3.92	5.25~6.30	39.36~51.15	0.13~0.15
All content	Mean	332.63	2746.55	2660.90	2452.138	927.80	9284.86	121.63

注: SD=标准差。

2.2 矿质元素的种类比例

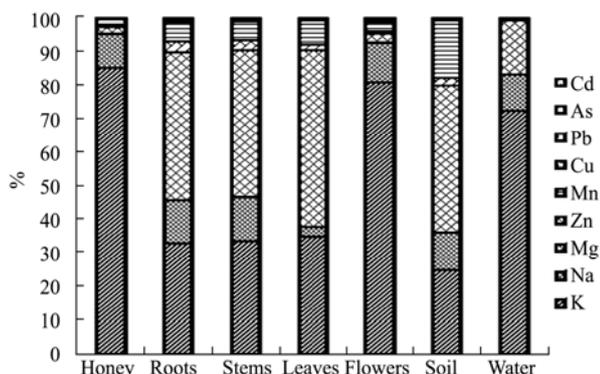


图1 石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)、土壤和水中矿质元素种类及比例

Fig.1 Type and proportion of the mineral elements in honey, various organs (roots, stems, leaves, and flowers) of *P. granatum*, and the habitat soil and water

对所有样品中各矿质元素含量的比例进行分析,结果如图1所示。石榴蜂蜜中的K元素比例最高,为85.28%;与早期报道的蜂蜜中K是最丰富的矿质元素的结果相一致^[9]。同时可以看出,蜂蜜与花各矿质元素的构成比例较为相似。仅由图1无法得出蜂蜜中的矿质元素与其他各样品之间的关系,以下将采用聚类分析和雷达图进一步研究。

2.3 聚类分析和雷达图分析

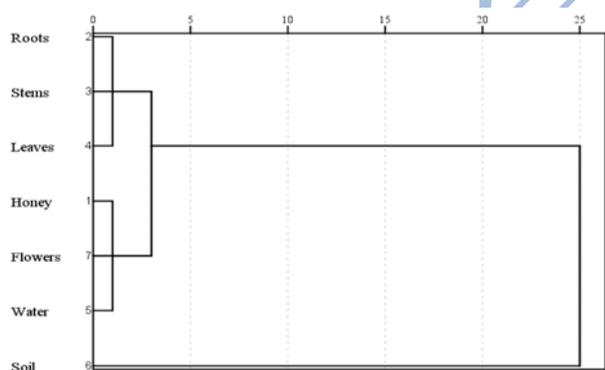


图2 石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)、土壤和水聚类分析树状图

Fig.2 Dendrogram of honey, various organs (roots, stems, leaves, and flowers) of *P. granatum*, and the habitat soil and water

采用组间联接聚类法,计算准则为欧氏距离平方,对样品进行聚类分析,其系统聚类分析结果如图2所示。样品分为3组,第I组为茎、叶和根;第II组为蜂蜜、花和水;第III组为土壤。组内之间的关系较近,组与组之间的关系较远。结果表明:石榴蜂蜜中矿质元素与花和水的关系最近,与茎、叶和根次之,与土壤的关系最远。

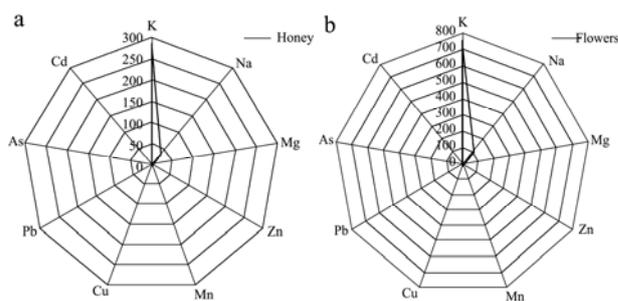


图3 石榴蜂蜜(a)和石榴花(b)的雷达图

Fig.3 Radar charts of *P. granatum* honey (a) and *P. granatum* flowers (b)

雷达图分析广泛用于评价多元数据,并可研究不同样品种类间关系。本研究取9个矿质元素为变量,每个轴代表一个元素,射线长度代表元素含量的平均值,连接所有的点,得到所有样品的雷达图。分析发现,蜂蜜与花的雷达星形图最为相似(图3),而与根、茎、叶、土壤及水的雷达星形图相似性较差(图略)。

通过聚类分析和雷达图分析均显示花的矿质元素种类和含量对石榴蜂蜜中矿质元素影响最大。

2.4 石榴蜂蜜中矿质元素从花中的来源分析

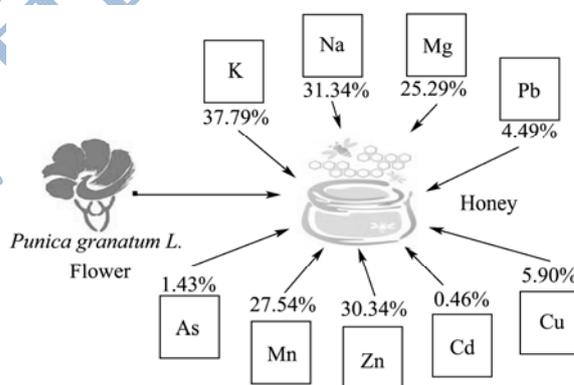


图4 石榴蜂蜜中矿质元素从花中的来源比例

Fig.4 Percentage of mineral elements in honey from *P. granatum* flowers

通过计算蜂蜜中各矿质元素含量与花中对应矿质元素含量的比值,得出石榴蜂蜜中各矿质元素来源于花的比例。由图4可知,各矿质元素进入到石榴蜂蜜中的比例有较大的差异。K元素进入的比例最大,为37.79%;Na、Zn、Mn和Mg次之;Cu、Pb和As再次之;Cd进入比例最少,为0.46%。

为进一步探究石榴蜂蜜中各矿质元素可能的来源,我们对石榴蜂蜜和石榴植株各器官、土壤和水之间的相关性进行了分析。

2.5 相关性分析

表 2 石榴蜂蜜和石榴植株各器官(根、茎、叶和花)、土壤、水之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficient of honey with various organs (roots, stems, leaves, and flowers) of *P. granatum*, and the habitat soil and

	water					
	Honey-Roots	Honey-Stems	Honey-Leaves	Honey-Flowers	Honey-Soil	Honey-Water
K	0.65	-0.58	0.47	0.98**	0.36	0.76
Na	0.67	0.17	0.73	0.99*	-0.32	0.84*
Pb	0.94*	0.93*	-0.36	0.63	-0.10	-0.19
Cd	0.91**	-0.32	-0.28	-0.50	0.55	0.40
Zn	0.33	0.77	0.99*	0.95**	-0.13	0.39
Mn	0.54	0.99*	0.90	0.99**	0.70	0.88*
Mg	0.29	0.42	0.01	0.92*	0.43	0.08
As	0.90*	0.82	0.53	0.79	0.72	-0.83*
Cu	0.64	0.78	0.68	0.32	0.47	0.31

注: *代表显著水平 ($p < 0.05$); **代表极显著水平 ($p < 0.01$)。

对石榴蜂蜜与石榴植株各器官、土壤和水中的矿质元素含量进行相关性分析, 相关系数如表 2 所示。结果表明: 石榴花中的 K、Na、Zn、Mn 和 Mg 与石榴蜂蜜显著正相关; 根中的 Pb、Cd 和 As 与石榴蜂蜜显著正相关; 茎中 Pb 和 Mn 与石榴蜂蜜显著正相关; 叶中的 Zn 元素与石榴蜂蜜显著正相关; 水中的 Na 和

Mn 与石榴蜂蜜显著正相关, 而 As 与石榴蜂蜜显著负相关; 土壤中各元素与石榴蜂蜜没有显著相关。

3 讨论

3.1 石榴蜂蜜中矿质元素含量对比分析

表 3 本研究与文献中蜂蜜矿质元素含量对比

Table 3 Comparison of mineral elements between this study and published literature (mg/kg)

Honey type	n	Region	K	Na	Pb	Cd	Zn	Mn	Mg	As	Cu
<i>Punica granatum</i>	12	Yunnan	283.68	34.06	0.23	0.01	2.07	5.81	6.41	0.05	0.32
Linden ^[10]	39	Heilongjiang	1426.80	3.160	NS	NS	0.48	1.13	17.70	NS	0.08
Vitex ^[10]	50	Hebei	269.32	14.90	NS	NS	1.93	0.09	7.38	NS	0.06
Vetch ^[11]	1	Somogy	62.40	NS	NS	NS	0.63	0.03	12.90	NS	0.18
Rape ^[11]	6	Somogy	332.00	NS	NS	NS	3.66	0.61	17.70	NS	0.16
Sunflower ^[11]	5	Somogy	439.00	NS	NS	NS	3.35	1.10	22.40	NS	0.27
Black locust ^[12]	19	Koprivnica	304.70	33.90	0.56	0.002	0.55	NS	8.02	0.13	18.6
Lime ^[12]	11	Koprivnica	1574.80	31.90	0.81	0.002	6.78	NS	25.50	0.13	20.6

注: 表中数据均为平均值; NS 为未检测。

将本研究测得的石榴蜂蜜各矿质元素含量与其他文献对比(表 3)可知, 石榴蜂蜜中 Mn 和 Cd 的含量较高, Mg、Pb 和 As 含量较低, K、Na、Zn 和 Cu 含量与其他蜂蜜也有一定的区别, 表明不同蜜源植物和地理来源的蜂蜜, 其矿质元素含量有较大差异, 进一步验证了利用矿质元素进行蜂蜜的溯源判定和掺假检测是可行的。

蜂蜜中矿质元素的测定有多种方法, 如 F-AAS、GF-AAS、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、全反射 X-射线荧光分析法(TXRF)、离子色谱法、电位分析法和伏安法等。不同测定方法中的样品前处理技术及测定仪器均有差异, 本文使用了 F-AAS 和 GF-AAS 进行矿质元

素的测定, 而对比文献中采用了 ICP-MS^[10], ICP-OES^[11]等, 这也可能是本研究与其他文献中蜂蜜的矿质元素含量差异的原因。

3.2 石榴蜂蜜中各矿质元素进入途径的差异分析

本文检测了各样本的 9 种矿质元素, 经分析发现, 各元素进入到石榴蜂蜜的过程有一定的差异。

土壤中含有丰富的矿质元素, 植物在其自养生活中, 吸收矿质元素并转运到需要的部位加以利用。本研究中, Na、Cu 和 Zn 均为在根中的含量最大, 其次为茎, 再分布到叶和花, 最后从花中进入到蜂蜜。而

Mg 和 Mn 在叶中含量最高,是因为 Mg 和 Mn 均与植物的光合作用密切相关,且 Mg 是叶绿体的重要组分。在矿质元素运输过程中,叶可能选择性积累了更多的 Mg 和 Mn,进一步转运到花中,再进入蜂蜜。

空气和土壤中的微尘颗粒和气溶胶会溶解在水中,蜜蜂在周围池塘饮水时,这些物质也会进入蜜蜂体内。本研究中,石榴蜂蜜中各矿质元素除了 As 和 Pb 均与水均呈正相关,Na 和 Mn 呈显著正相关。水除了通过“土壤-植株-花蜜”的途径进入蜂蜜外,也与蜂蜜的酿造有关。蜜蜂将吸入的花蜜通过食管送入蜜囊,同时将下咽腺分泌的酶添加花蜜中进行酿造,水中的矿质元素可能会通过蜜蜂的口器、食道和蜜囊等器官进入到蜂蜜中。

蜂蜜中的 As、Pb 和 Cd 可以作为一种环境污染指示物。由表 4 可知,石榴蜂蜜的 Pb 和 As 较其他蜂蜜低,而 Cd 含量较高。本研究中,石榴蜂蜜的 Cd 与茎、叶和花均呈负相关,且由花进入到蜂蜜的比例也最少;而 Pb 和 As 与根、花呈显著正相关。可以推断,云南蒙自地区的环境中 Pb 和 As 含量低,这可能与当地工业较为落后有关。而 Cd 含量较高,可能是因为云南矿产储量大,土壤中 Cd 含量偏高^[13],伴随矿产的开采,许多原来深埋于地下的 Cd 暴露,造成石榴蜜中的 Cd 含量偏高。

石榴蜂蜜中的矿质元素组成还受其他因素影响。例如,蜜蜂不仅采集花蜜,还采集昆虫分泌的甘露等甜味物质^[14];花蜜中矿物元素的含量在 0.1~0.2% (*m/m*) 之内,而甘露蜜可达 1%。养蜂人也是影响蜂蜜中矿物元素的因素之一,在他们割蜜、提取和离心等过程会使蜂蜜中混入花粉,蜜蜂残骸等物质;这些也会影响蜂蜜中的矿质元素的含量和种类。

综上所述,石榴蜂蜜中的矿质元素除直接来源于“土壤/水-植物(花蜜)-蜜蜂”这个生物链外,人类活动及蜜蜂生存环境中的其他因素也会直接或间接影响了石榴蜂蜜中的矿质元素组成。

4 结论

本研究在云南蒙自地区采集了石榴蜂蜜、石榴植株各器官(根、茎、叶和花)及生境的土壤和水,利用 F-AAS、GF-AAS 测定了 9 种矿质元素(K、Na、Pb、Cd、Zn、Mn、Mg、As 和 Cu)的含量,结果表明,水中矿质元素总含量最少,其次为石榴蜂蜜,土壤含量最高;石榴植株不同器官中矿质元素的含量呈“根>茎>叶>花”的规律。石榴蜂蜜、花和水中含量最高的均为 K,根、茎、叶和土壤中的 Mg 含量最高,水中含量最低的是 As,其他样品中的 Cd 含量最低。

聚类图和雷达图分析均显示花对石榴蜂蜜中矿质元素含量影响最大。K 由花中进入到蜂蜜的比例最大(37.79%);Cd 的比例最少(0.46%)。相关性分析表明,石榴蜂蜜中的各矿质元素与植株各器官和水均有不同程度的显著相关,其中花中的 5 种元素(K、Pb、Zn、Mn 和 Mg)与石榴蜂蜜显著相关,与土壤没有显著相关。本研究的开展可补充云南特色蜜源植物和特色蜂蜜研究的不足,为蜂蜜的掺假和溯源提供一定的技术支持,也为探讨蜂蜜中矿物元素的进入途径与环境影响机制提供理论依据。

参考文献

- [1] Pisani A, Protano G, Riccobono F. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena county (Italy) [J]. Food Chemistry, 2008, 107(4): 1553-1560
 - [2] Yücel Y, Sultanoglu P. Characterization of Hatay honeys according to their multi-element analysis using ICP-OES combined with chemometrics [J]. Food Chemistry, 2013, 140(1-2): 231-237
 - [3] De Alda-Garcilope C, Gallego-Picó A, Bravo-Yagüe J C, et al. Characterization of Spanish honeys with protected designation of origin “Miel de Granada” according to their mineral content [J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1785-1788
 - [4] De Andrade C K, Dos Anjos V E, Felsner M L, et al. Relationship between geographical origin and contents of Pb, Cd, and Cr in honey samples from the state of Paraná (Brazil) with chemometric approach [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(21): 12372-12381
 - [5] Bromenshenk J J, Carlson S R, Simpson J C, et al. Pollution monitoring of puget sound with honey bees [J]. Science, 1985, 227(4687): 632-634
 - [6] Chudzinska M, Baralkiewicz D. Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(11): 2741-2749
 - [7] 曾栋,文瑞芝,潘振球,等.电感耦合等离子体质谱法分析异地丹参中 52 种无机元素[J].药物分析杂志,2010,11:2096-2100
- ZENG Dong, WEN Rui-zhi, PAN Zhen-qiu, et al. Analysis of fifty-two inorganic elements in *Salvia miltiorrhiza* produced in different place with inductively coupled plasmas mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2010, 11: 2096-2100

- [8] 季海冰,刘劲松,庞晓露.石墨管涂覆-塞曼效应石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中钡[J].光谱学与光谱分析,2007(11):2349-2352
JI Hai-bing, LIU Jin-song, PANG Xiao-lu. Determination of trace barium in soil and sediment by zeeman graphite AAS with coated graphite tube [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007(11): 2349-2352
- [9] Alqarni A S, Owayss A A, Mahmoud A A, et al. Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18(5): 618-625
- [10] Chen H, Fan C, Chang Q, et al. Chemometric determination of the botanical origin for chinese honeys on the basis of mineral elements determined by ICP-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(11): 2443-2448
- [11] Czipa N, Andrási D, Kovács B. Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys [J]. Food Chemistry, 2015, 175(2): 536-542
- [12] Bilandžić N, Gačić M, Đokić M, et al. Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2014, 33(2): 132-138
- [13] Wang B, Yu J, Huang B, et al. Fast Monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable x-ray fluorescence spectrometer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1735-1740
- [14] Al-Naggar Y A, Naiem E A, Seif A I, et al. Honey bees and their products as a bio-indicator of environmental pollution with heavy metals [J]. Mellifera, 2013, 26(13): 10-20