

基于稻谷 X 射线荧光光谱测定快速识别糙米和精米中的镉含量

顾丰颖¹, 丁雅楠¹, 朱金锦¹, 张巧真¹, 邵之晓¹, 王迎秋², 王 锋^{1*}

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所/农业农村部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193;

2. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206)

摘要: **目的** 基于稻谷镉的 X 射线荧光光谱测定, 建立糙米、精米镉的快速定量识别模型, 简化入仓稻谷重金属检测的砻谷、碾米等预处理步骤。**方法** 采用 X 射线荧光光谱法——对应分析 26 组稻谷-糙米-精米样品中镉含量。根据线性、对数、逆、二次、三次、幂、指数等函数关系分别拟合稻谷-糙米、稻谷-精米、糙米-精米镉含量之间的回归模型。采用另外 4 组样品对决定系数(r^2)大于 0.95 的模型准确性进行验证, 根据决定系数、误差值等筛选最优拟合模型。**结果** 稻谷-糙米-精米镉含量之间存在较强的相关性, 在此基础上建立的 3 个可食用米镉含量快速识别模型分别为: 稻谷-糙米三次函数回归模型 $Y=0.0131+0.7178X+0.5722X^2-0.3492X^3$ ($r^2=0.9859$); 稻谷-精米三次函数回归模型 $Y=0.0284+0.3779X+1.5500X^2-1.2046X^3$ ($r^2=0.9855$); 糙米-精米幂函数回归模型 $Y=0.9412 \times X^{1.0233}$ ($r^2=0.9902$), 3 个模型预测结果的绝对误差分别为 8.91%、8.57%和 10.24%。**结论** 本研究建立的回归模型具有良好的稻米镉含量相互预测性能, 该法有望简化稻谷镉检测前的砻谷、碾米等预处理流程, 提高检测效率。

关键词: 稻谷; 糙米; 精米; 镉; 回归模型; 定量识别; X 射线荧光光谱

Rapid identification of cadmium content in brown and polished rice based on X-ray fluorescence spectroscopy detection of paddy rice

GU Feng-Ying¹, DING Ya-Nan¹, ZHU Jin-Jin¹, ZHANG Qiao-Zhen¹, SHAO Zhi-Xiao¹,
WANG Ying-Qiu², WANG Feng^{1*}

(1. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Science/Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China; 2. Food Science and Engineering College, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid quantitative identification model of cadmium in brown rice and polished rice based on the determination of cadmium in paddy-rice by X-ray fluorescence spectrometry to simplify the pretreatment steps such as hulling and milling of stored rice for heavy metal detection. **Methods** X-ray

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600602)、科技基础性工作专项项目(2015FY111300)、河南省重大公益专项项目(201300110200)、国家食用菌加工技术研发专业中心开放性课题项目(20200105)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600602), the Special Foundation for National Science and Technology Basic Research Program of China (2015FY111300), the Major Public Welfare Projects of Henan Province (201300110200), and the Open Project of National Research and Development Center for Edible Fungus Processing Technology (20200105)

***通信作者:** 王锋, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测及谷物加工与品质调控。E-mail: fengwang88@163.com

***Corresponding author:** WANG Feng, Ph.D, Professor, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Science, No.2, Yuanmingyuan West Road, Haidian District, Beijing 100193, China. E-mail: fengwang88@163.com

fluorescence spectrometry was used to analyze the cadmium content in 26 groups of paddy-brown-polished rice samples in one-to-one correspondence. The regression models of cadmium content in paddy-brown rice, paddy-polished rice, and brown-polished rice were fitted respectively according to the linear, logarithmic, inverse, quadratic, cubic, power, exponential functional relationships. Another 4 groups of samples were used to verify the accuracy of the model whose coefficient of determination (r^2) was greater than 0.95, and the best fit models were screened according to the coefficient of determination and error value of the verification experiment. **Results** There were strong correlations among paddy-brown-polished rice in cadmium content, based on this, the rapid identification models of cadmium content in edible rice were shown as follow: Paddy-brown rice cubic function regression model $Y=0.0131+0.7178X+0.5722X^2-0.3492X^3$ ($r^2=0.9859$); paddy-polished rice cubic function regression model $Y=0.0284+0.3779X+1.5500X^2-1.2046X^3$ ($r^2=0.9855$); brown-polished rice power function regression model $Y=0.9412 \times X^{1.0233}$ ($r^2=0.9902$), the absolute errors of the prediction results of the 3 models were 8.91%, 8.57% and 10.24%, respectively. **Conclusion** The regression models established in this study have good mutual prediction performance of cadmium content in rice, which is expected to simplify the pretreatment process of rice hulling and milling before cadmium detection and improve detection efficiency.

KEY WORDS: paddy rice; brown rice; polished rice; cadmium; regression model; quantitative identification; X-ray fluorescence spectroscopy

0 引言

水稻是我国重要的粮食作物之一, 国家统计局数据显示, 2020 年我国稻谷产量已达 2.1186 亿 t, 是我国全部粮食总产量的 31.64%。特殊的生长环境导致水稻对重金属具有较强的富集作用^[1]。镉(cadmium, Cd)广泛应用于电镀工业、化工、电子业和核工业等领域, 随着工业化进程的快速发展, 环境中镉暴露风险增加, “镉大米”等稻米重金属超标事件时有发生^[2-3], 严重威胁国民健康, 影响稻米加工产业健康发展, 受到社会各界的广泛关注。

在稻谷入库前对籽粒的 Cd 等重金属含量进行快速识别, 是保障进入粮食加工产业链的原料安全至关重要的环节。目前对稻米 Cd 含量的测定大多采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[4-5]。稻米样品检测前均需进行砻谷、碾米、粉碎、消解等多个预处理环节, 操作复杂、成本高、预处理周期长。X-射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)是一种快速无损元素检测方法, 通常被应用在包括土壤^[6]、沙滩^[7]、沉积物^[8]等具有较高重金属背景的环境样品的快速检测中。近年来, 新开发的双面弯晶光学晶体技术采用多个单色光激发样品, 使 XRF 检测设备的信噪比大幅提高, 检测灵敏度上升, 且采用该法进行检测时仅需进行样品的粉碎均匀处理即可, 在粮油重金属含量的快速筛查上具有较好的应用前景。

为延长水稻籽粒在粮库中的储藏期, 水稻入库必须以带谷壳的籽粒进行储存^[9]。研究表明, 稻谷中 Cd 一般与蛋白结合较为紧密, 元素分布并不均匀, 不同组分 Cd 含量从大到小一般为: 糠层>颖壳>外层胚乳>中间层胚乳>核

心层胚乳^[10-11]。因此, 稻谷中 Cd 含量与糙米或精米存在差异, 对入库稻谷的重金属含量检测, 首先需对样品进行砻谷、碾米等预处理后才能进行 Cd 的准确定量。较为繁复的砻谷、碾磨等预处理, 势必与重金属快速检测需求不符。针对以上问题, 本研究期望基于 XRF 法, 探究稻谷-糙米-精米间 Cd 含量的相关性, 通过回归预测模型的建立, 实现基于稻谷 Cd 含量直接测定结果对相应糙米或精米中 Cd 的含量进行快速定量识别, 简化稻米 Cd 元素测定的预处理步骤, 为粮食重金属快速、在线识别技术奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

稻谷采集于江西、广西、浙江等地, 共采集稻谷样品 30 种, 每种稻谷 1 kg 以上, 水分控制在 12%~14%。

大米标准物质[GBW(E)100348, Cd 标准值 0.24 mg/kg, 不确定度 0.01, 钢铁研究总院分析测试研究所钢研纳克检测技术有限公司]; 65%浓硝酸、30%过氧化氢(BV-III, 北京化学试剂研究所)。

1.2 仪器与设备

XR500 高精度便携式 X 射线荧光光谱仪(美国 XOS 公司); 7700 series 电感耦合等离子体-质谱仪(美国安捷伦公司); RS001 碾米机(深圳市华策科技有限公司); CK2000 高通量组织研磨仪(托摩根生物科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 稻谷预处理

每份稻谷样品采用四分法取样 60 g, 平均分成 3 份, 1

份为稻谷, 编号为 G1、G2、G3 至 G30; 1 份经过砻谷制备糙米, 编号为 C1、C2、C3 至 C30; 1 份进行碾米(碾磨去除糙米质量的 5%)后制备精米, 编号为 J1、J2、J3 至 J30; 每份样品经砻谷后的稻壳单独收集, 编号记为 K1、K2、K3 至 K30。

为考察稻谷表面尘土对稻谷、糙米、精米、谷壳等样品中镉元素含量测定的影响, 选取 G1、G2、G3 3 份样品, 按重量比 1:10 加水淘洗 30 s, 反复淘洗 2 次后, 捞出在 40 °C 下烘干, 编号记为 GX1、GX2、GX3, 待测。

1.3.2 实验设计

为建立稻谷与糙米、稻谷与精米中镉含量的相关关系, 设计研究内容包括以下 4 个内容:

(1) 数据可靠性检验

① 随机选取 3 组稻谷、糙米、精米、谷壳样品以及稻米标准物质, 分别采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)与 XRF 测定样品镉含量, 比对分析, 验证 XRF 测得的数据的可靠性;

② 随机选取 3 组稻谷样品进行淘洗, 分析淘洗前后样品中镉含量的差异, 排除稻谷表面粉尘污染对镉含量测定准确性的影响。

(2) 构建回归模型

选取 26 份稻谷、糙米、精米镉含量数据, 一一对应, 基于线性函数、对数函数、逆函数、二次函数、三次函数、幂函数、指数函数, 分别建立糙米-稻谷, 精米-稻谷, 糙米-精米的数据回归分析模型。

(3) 实际样品检测验证

比对分析转换前后模型预测准确性, 选择最适模型。采用未用于建模的稻谷、糙米、精米各 4 份样品进行 3 次以上的数据测定, 以单一测定数据进行模型准确性的验证。

1.3.3 稻米镉的 ICP-MS 测定

样品中镉含量的测定参考 LS/T 6136—2019《粮油检验 大米中锰、铜、锌、铷、锶、镉、铅的测定快速提取 电感耦合等离子体质谱法》。

仪器条件: 最大功率 1550 W; 载气流速 1.14 L/min; 采样深度 7 mm; 雾化室温度 2 °C; Ni 采样锥, Ni 截取锥; 选 ^{72}Ge 为内标元素。

1.3.4 稻米镉的 XRF 测定

参考 LS/T 6115—2016《粮油检验 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法》, 将稻谷、糙米、精米及谷壳等样品分别磨粉, 过 80 目筛混匀。样品杯用 X 射线专用聚丙烯膜密封完整, 将预处理后样品分别装入专用样品杯中, 压实并保证样品测试面平整, 样品测试 3 次平行。

1.3.5 数据处理

数据可靠性检验中对样本进行连续 6 次测定, 采用 SPSS 23.0 软件中的单因素方差分析和 Duncan 多重比较法

对试验结果进行数据统计分析, 结果以平均值±标准差表示, 不同字母表示数据间有显著性差异($P < 0.05$); 采用 Excel 2010 软件计算 Pearson 相关系数、 T 值、显著性水平 P 为 0.01 和 0.05 下的 T 临界值, 进行相关性分析和显著性 T 检验; 采用 SPSS 23.0 软件中的回归分析和配对 T 检验进行预测模型的建立和结果验证, 并采用 OriginPro 2016 软件进行图像绘制。

2 结果与分析

2.1 稻米 Cd 识别技术的性能评价

X 射线荧光光谱法作为一种重金属的快速、安全、简单的无损检测方法, 近年来逐渐在粮油等产品的 Cd 含量测定中受到认可^[12-16]。但不同设备、不同原料的检测精度可能存在一定差异。为保证本研究中采集数据的准确性, 分别以稻米标准物质、随机稻谷、糙米、精米、谷壳样品为对象, 比对分析 XRF 与传统 ICP-MS 测定各样品 Cd 含量的差异。

采用上述 2 种方法分别对同种大米标准物质进行连续 6 次的测定, 结果显示 XRF 与 ICP-MS 法对大米标准物质的检测均显示出良好的准确度及精密性。样品 6 次检测的稳定性良好, XRF 组和 ICP-MS 组的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)值分别为 17.07% 和 12.84%, 低于 20%, 与标准值(0.24 mg/kg)的相对偏差分别为 2.08%、3.47%。2 种方法均可满足大米中 Cd 含量测定的基本要求。FIAMEGOS、陈曦、罗凤莲及王亚军等的^[12-14, 17]研究同样验证了 X 射线荧光光谱定量分析稻米 Cd 的可行性。

为明确稻谷、糙米、精米、谷壳等不同基质对检测准确度的影响, 分别随机抽取 3 份稻谷、糙米、精米、谷壳样品, 比对 2 种方法 Cd 含量测定的偏差。如表 1 所示, 不同稻米籽粒的基质下, Cd 的测定均展现出良好的稳定性, 变异系数在 3%~20% 之间, 2 种检测方法获得的结果间不存在显著性差异($P > 0.05$), 基本满足重金属定量检测的要求。谷壳和稻谷的 XRF 与传统 ICP-MS 测定结果的相对偏差略大于糙米和精米样品。这主要与基质组分存在较大差异有关, 但所有样品的相对偏差绝对值均小于 20%, 说明在上述基质中, XRF 的定量检测结果具有良好的准确度, 可满足本实验定量分析需求。

2.2 淘洗对稻谷中 Cd 含量检测的影响

稻谷籽粒中的重金属主要来源于对土壤、水、肥料等环境中重金属的吸收。此外, 稻谷表面也可能受到汽车尾气、工业粉尘等大气污染的影响, 发生重金属沉积。研究表明稻谷表面的重金属沉积与收获籽粒种植的位置(如公路两侧)有关, 污染存在较大的偶然性^[18]。但稻壳的阻挡, 使这些污染一般对脱壳后籽粒影响较小, 因此稻谷表面重

金属的偶然性污染可能影响稻谷-糙米, 稻谷-精米重金属含量关联模型的准确性。

为明确稻谷表面重金属含量对模型建立的影响, 研究随机选取了 3 组稻谷及谷壳样品, 对淘洗除尘前后重金属含量的变化进行分析(表 2)。结果表明, 稻谷及谷壳中 Cd 的含量在淘洗前后差异较小, 相对偏差绝对值最高分别为 7.00% 和 13.30%, 其偏差程度与表 2 中 XRF 检测的系统误差范围基本一致。此外, 研究中也对样品同时进行了 Pb、As 等元素含量进行定量分析比对(数据未显示)。结果显示, 稻谷及谷壳样品淘洗前后, Pb 含量偏差较大, 相对偏差高达 50% 以上, As 的相对偏差在 20%~30% 之间, 远高于检测的系统误差。这说明所选样品部分存在粉尘污染现象。刘伯华等^[19]对不同生态系统粉尘中 As、Cd、Hg、Pb 等元素含量分布情况进行分析。在农田、乡村、城镇 3 个生态系统中, Pb 均是粉尘中主要的重金属污染, 其次为 As, 而粉尘中 Cd 含量仅为 Pb 的 0.5% 左右, 对稻谷 Cd 的定量

分析影响较小。杨德毅等^[20]对稻谷籽粒不同部分的 4 种重金属含量的比较分析显示, Cr、Ni、Cu 在稻壳中含量一般高于糙米, 仅 Cd 在稻壳中含量一般低于糙米, 这也间接表明稻谷谷壳的 Cd 含量测定受外界影响远低于不同部分分布的影响。因此稻谷淘洗除尘对本研究拟建立的稻谷-糙米, 稻谷-精米 Cd 定量关系影响较小, 可忽略不计, 在后续实验中样品均未经淘洗直接测定。

2.3 样品集的 Cd 含量特性分析

对建立模型采集的所有 Cd 含量数据分布情况进行归类分析可知(图 1), 所有样品 Cd 的含量分布在 0.1~0.9 mg/kg 之间, 含量分布较宽泛且分散, 有利于模型建立。糙米、精米样品的 Cd 含量中位值均在 0.2 mg/kg 附近, 因此本研究所建立的模型将对 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量(含第 1 号修改单)》中 Cd 限量值(0.2 mg/kg)附近的样品有较好的预测作用。

表 1 ICP-MS 和 XRF 测定稻谷样品 Cd 含量比较(n=6)
Table 1 Comparison of cadmium content in rice samples by ICP-MS and XRF (n=6)

样品种类	样品编号	ICP-MS/(mg/kg)	XRF/(mg/kg)	相对偏差/%
稻谷	1	0.613±0.024 ^a	0.590±0.031 ^a	3.75
	2	0.674±0.036 ^a	0.713±0.060 ^a	-5.79
	3	0.273±0.015 ^a	0.240±0.012 ^a	12.09
糙米	1	0.592±0.044 ^a	0.563±0.076 ^a	4.90
	2	0.602±0.046 ^a	0.573±0.090 ^a	4.82
	3	0.220±0.021 ^a	0.213±0.015 ^a	3.19
精米	1	0.573±0.053 ^a	0.560±0.084 ^a	2.27
	2	0.633±0.037 ^a	0.607±0.040 ^a	4.11
	3	0.205±0.019 ^a	0.197±0.036 ^a	3.90
谷壳	1	0.862±0.103 ^a	0.783±0.091 ^a	9.16
	2	0.791±0.114 ^a	0.733±0.115 ^a	7.33
	3	0.368±0.030 ^a	0.303±0.043 ^a	17.66

注: a: 同行相同字母表示不存在显著性差异($P>0.05$), 下同。

表 2 淘洗前后稻谷及谷壳中 Cd 含量(n=6)
Table 2 Cadmium content in rice and husk before and after washing (n=6)

样品编号	淘洗前/(mg/kg)	淘洗后/(mg/kg)	相对偏差/%
G1	0.718±0.076 ^a	0.720±0.145 ^a	0.28
G2	0.204±0.026 ^a	0.193±0.025 ^a	5.23
G3	0.162±0.030 ^a	0.173±0.012 ^a	-7.00
K1	0.842±0.101 ^a	0.730±0.131 ^a	13.30
K2	0.248±0.039 ^a	0.264±0.086 ^a	-6.45
K3	0.160±0.084 ^a	0.176±0.047 ^a	-10.00

本研究通过砻谷、碾磨获得谷壳、稻谷、糙米、精米 4 类样品, 其中砻谷脱除的谷壳占稻谷总质量的 $(25.0 \pm 1.2)\%$, 碾磨去除的糊粉层占糙米质量的 $(5.2 \pm 0.6)\%$ 。对 4 个数据集分类分析可知, 4 类样品 Cd 含量的平均值及中位值均呈现为谷壳>稻谷>糙米>精米。对稻米中 Cd 的分布研究显示, 稻米籽粒中 Cd 含量呈现由外向内逐渐降低的趋势。糊粉层(米糠)中 Cd 含量最高, 其次为颖壳(谷壳)^[10,21], 其分布特征与本研究结果一致。

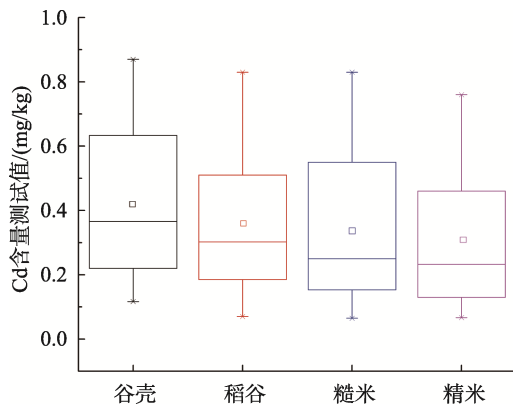


图 1 4 类样品的 Cd 含量分布

Fig.1 Cadmium content distribution of 4 kinds of samples

2.4 糙米和精米中镉含量的预测回归模型选择

2.4.1 相关性分析

采用 XRF 法分别对 26 组稻谷-糙米-精米样品中的 Cd 含量进行测定, 结果显示(表 3)稻谷和糙米、稻谷和糙米、糙米和精米的镉含量测试值间存在极显著的相关性 ($T > 2.51, P < 0.01$), 说明通过稻谷的 XRF 测试值预测糙米和精米中的镉含量是可行的, 糙米中的镉含量与精米中的镉含量也存在较高的相关性。

2.4.2 回归模型建立

随机选用 22 组稻谷-糙米-精米样品 Cd 含量测定值作为校正集。以稻谷镉含量测定值为自变量, 其对应糙米和精米中的镉含量为因变量, 建立稻谷-糙米、稻谷-精米的镉含量预测模型; 以糙米中 Cd 含量测试值为自变量, 精米中

的 Cd 含量为因变量, 建立糙米-精米间的 Cd 含量预测模型。针对 3 种预测关系分别根据线性、对数、逆、二次、三次、幂、指数等回归关系建立拟合模型(图 2)。结果显示, 一元线性、二次函数、三次函数、幂函数模型的拟合效果较好, 稻谷-糙米、稻谷-精米、糙米-精米 3 种模型的决定系数(r^2)均达到 0.95 以上, 回归模型均具有统计学意义 ($P < 0.01$)(表 4)。

2.4.3 回归模型验证及评价

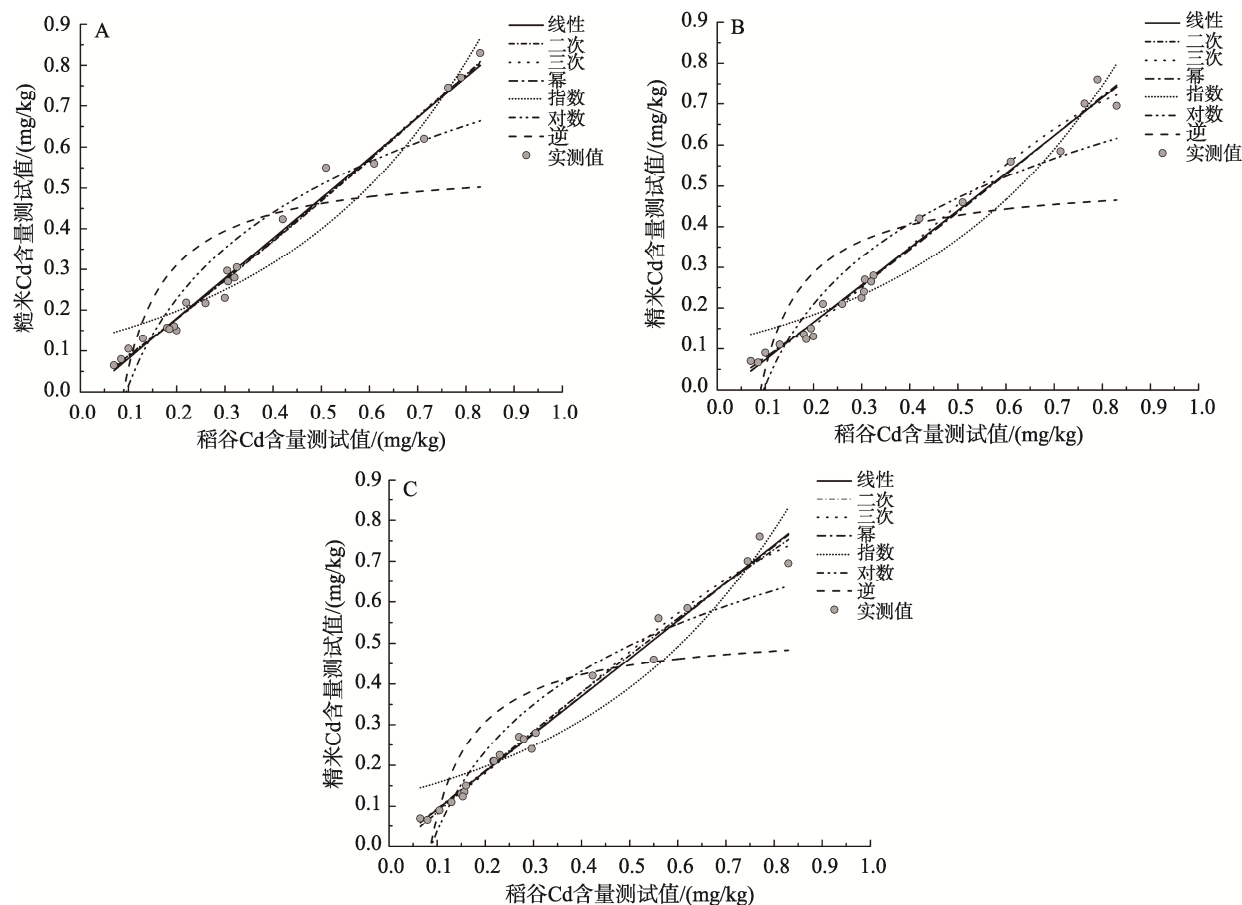
采用一元线性、二次函数、三次函数、幂函数 4 个回归模型, 进行稻谷-糙米、稻谷-精米和糙米-精米的镉含量预测, 验证集样品数 4 个, 每个样品测试 3 次, 共获得 12 组数据, 分别进行预测验证分析。将 XRF 法测得的糙米和精米 Cd 含量与通过回归模型计算获得的预测值进行对比, 配对 t 检验结果显示, 所有模型的预测值与实测值平均值之间的差值与 0 不存在显著差异 ($P > 0.05$), 即通过一元线性、二次函数、三次函数、幂函数等 4 个回归方程建立的稻谷-糙米、稻谷-精米和糙米-精米镉含量预测模型对验证集具有良好的预测能力。

为选出预测模型的最优回归方程, 进一步比较了预测值与实测值之间的相对误差绝对值($|\delta|$)大小, 来评价模型的预测准确性。采用不同回归方程获得的稻谷-糙米、稻谷-精米和糙米-精米镉含量预测模型的预测值与实测值之间的相对误差范围以箱线图表示(图 3), 从 $|\delta|$ 的分布情况可以看出, 稻谷-糙米 Cd 含量的一元线性、幂函数回归模型, 稻谷-精米 Cd 含量的一元线性、二次函数回归模型箱形图的上边缘超过 20%, 说明这几个模型的预测效果稍差; 其他模型对验证集样品的预测效果较好, 结合回归方程的决定系数 r^2 (表 4)选出 3 种镉含量预测模型的最优回归方程分别为: 稻谷-糙米组的三次函数回归预测模型 $Y = 0.0131 + 0.7178X + 0.5722X^2 - 0.3492X^3$; 稻谷-精米组的三次函数回归预测模型 $Y = 0.0284 + 0.3779X + 1.5500X^2 - 1.2046X^3$; 糙米-精米组的幂函数回归预测模型 $Y = 0.9412 \times X^{1.0233}$, 3 个模型预测结果的 $|\delta|$ 中位数分别为 8.91%、8.57%和 10.24%, 误差不高于稻米 Cd 含量 XRF 定量分析的系统误差, 基本满足预测要求。

表 3 稻谷、糙米和精米中镉含量 XRF 测试值的相关性

Table 3 Correlation of XRF test values of cadmium content in paddy rice, brown rice and polished rice

XRF 测试值	Pearson 相关系数(r)	T 值	T 临界值(显著水平 $P=0.01$)	T 临界值(显著水平 $P=0.05$)
稻谷-糙米	0.9919	49.26		
稻谷-精米	0.9916	48.30	2.51	1.72
糙米-精米	0.9924	51.03		



注: A 为稻谷-糙米 Cd 含量预测模型拟合曲线图; B 为稻谷-精米 Cd 含量预测模型拟合曲线图; C 为糙米-精米 Cd 含量预测模型拟合曲线图。

图 2 Cd 含量预测模型拟合曲线图

Fig.2 Cadmium content prediction model fitting curves

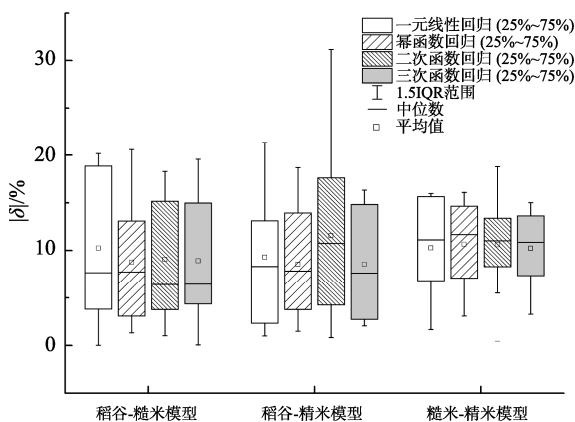
表 4 回归模型描述及方差分析

Table 4 Regression models descriptions and analysis of variances

Cd 含量预测模型	函数类别	r^2	F 值	P 值	回归方程
稻谷-糙米	线性	0.9851	1320.341	0.000	$Y=-0.0179+0.9848X$
	对数	0.8571	119.999	0.000	$Y=0.7197+0.3061 \times \log X$
	逆	0.5458	24.035	0.000	$Y=0.5609-\frac{0.0501}{X}$
	二次	0.9857	654.744	0.000	$Y=-0.0004+0.8712X+0.1262X^2$
	三次	0.9859	418.783	0.000	$Y=0.0131+0.7178X+0.5722X^2-0.3492X^3$
	幂	0.9802	992.545	0.000	$Y=0.9299 \times X^{1.0108}$
	指数	0.9126	208.791	0.000	$Y=0.0914 \times e^{2.9269X}$
稻谷-精米	线性	0.9830	1158.361	0.000	$Y=-0.0196+0.9177X$
	对数	0.8622	125.141	0.000	$Y=0.6691+0.2864 \times \log X$
	逆	0.5502	24.469	0.000	$Y=0.5207-\frac{0.0470}{X}$
	二次	0.9830	550.419	0.000	$Y=-0.0180+0.9073X+0.0116X^2$
	三次	0.9855	406.523	0.000	$Y=0.0284+0.3779X+1.5500X^2-1.2046X^3$
	幂	0.9747	769.448	0.000	$Y=0.8762 \times X^{1.0365}$
指数	0.9036	187.546	0.000	$Y=0.0813 \times e^{2.9951X}$	

表 4(续)

Cd 含量预测模型	函数类别	r^2	F 值	P 值	回归方程
糙米-精米	线性	0.9852	1327.234	0.000	$Y=-0.0010+0.9259X$
	对数	0.9042	188.667	0.000	$Y=0.6950+0.2872\times\log X$
	逆	0.6285	33.836	0.000	$Y=0.5508-\frac{0.0493}{X}$
	二次	0.9862	681.194	0.000	$Y=-0.0212+1.0680X-0.1639X^2$
	三次	0.9873	464.618	0.000	$Y=0.0094+0.7269X+0.7945X^2-0.7380X^3$
	幂	0.9902	2026.060	0.000	$Y=0.9412\times X^{1.0233}$
	指数	0.8892	160.471	0.000	$Y=0.0873\times e^{2.9942X}$



注: 1.5IQR: 1.5 interquartile range, 表示 1.5 倍四分位距范围内的最大值与最小值区间。

图 3 预测结果的相对误差绝对值(|δ|)范围

Fig.3 Range of the absolute values of the relative errors (|δ|) of the prediction results

3 结论与讨论

稻米重金属的快速检测对保障粮油食品供应链安全具有重要的意义, 简化检测的预处理步骤是提高检测效率的必然要求。本研究结果表明基于 XRF 测定的稻谷、糙米、精米的 Cd 含量之间具有极显著的相关性, 通过多种回归关系进行模型拟合, 分别建立稻谷-糙米 Cd 含量预测模型: $Y=0.0131+0.7178X+0.5722X^2-0.3492X^3$ ($r^2=0.9859$); 稻谷-精米镉含量预测模型: $Y=0.0284+0.3779X+1.5500X^2-1.2046X^3$ ($r^2=0.9855$); 糙米-精米镉含量预测模型: $Y=0.9412\times X^{1.0233}$ ($r^2=0.9902$)。模型的验证结果表明, 预测数据的相对误差绝对值|δ|低于 20%, 基本满足通过稻谷 Cd 含量快速识别稻米(糙米、精米)镉含量的要求。本研究中建立回归模型所采集的样本 Cd 含量范围在 0.07~0.87 mg/kg 之间, 在低于 0.3 mg/kg 相对集中(约占 50%), 结合 GB 2762—2017 对稻谷(以糙米计)、糙米、大米中 Cd 限量标准(0.2 mg/kg)可知, 本研究中样本数据覆盖此范围区域, 因此研究结果对快速识别入库稻谷中的 Cd 超标稻米有较好的实际应用价值。现有基于 XRF 的大米重金属快

速检测方法的应用对象主要是产品质检机构^[22-23], 样品需经脱壳、均匀化后检测, 目前还很难从源头(如稻谷入仓阶段)对稻谷重金属污染情况作出快速识别和分级, 本研究所建立的方法有望简化糙米和精米镉检测过程中砻谷、碾磨等预处理环节, 在入仓稻谷重金属快速识别的等方面具有良好的应用前景。不过, 在进一步研究中应通过扩大样本的数量及含量范围对模型进一步校正, 不同稻米品种、碾磨精度等对模型的影响也应系统评价。

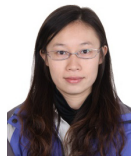
参考文献

- [1] ZHANG Q, CHEN HF, HUANG DY, *et al.* Water managements limit heavy metal accumulation in rice: Dual effects of iron-plaque formation and microbial communities [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 687: 790-799.
- [2] 刘斌, 黎天勇, 蔡扬尧. “镉大米”的现状、危害及修复方法简述[J]. *现代食品*, 2018, 11(21): 86-89.
- [3] LIU B, LI TY, CAI YY. Brief introduction to status quo, hazards and repair methods of cadmium rice [J]. *Mod Food*, 2018, 11(21): 86-89.
- [4] HU Y, CHENG H, TAO S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review [J]. *Environ Int*, 2016, 92-93: 515-532.
- [5] 黄玉, 吴军辉, 钟国才, 等. 稻米中镉检测和去除技术研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(11): 20-22.
- [6] HUANG Y, WU JH, ZHONG GC, *et al.* Research progress on the technology for detection and removal of cadmium in rice [J]. *J Cere Oils*, 2020, 33(11): 20-22.
- [7] SIKDAR S, KUNDU M. A review on detection and abatement of heavy metals [J]. *Chem Biol Eng Rev*, 2018, 5(1): 18-29.
- [8] DECLERCQ Y, DELBECQUE N, GRAVE JD, *et al.* A comprehensive study of three different portable XRF scanners to assess the soil geochemistry of an extensive sample dataset [J]. *Remote Sens-Basel*, 2019, 11(21): 2490.
- [9] KIM SM, CHOI Y. Mapping heavy metal concentrations in beach sands using GIS and portable XRF data [J]. *J Mar Sci Eng*, 2019, 7(2): 42-52.
- [10] BIANCHINI G, NATALI C, GIUSEPPE D, *et al.* Heavy metals in soils and sedimentary deposits of the Padanian plain (Ferrara, northern Italy): Characterisation and biomonitoring [J]. *J Soil Sediment*, 2012, 12: 1145-1153.
- [11] 张宏宇, 刘俊明. 糙米储藏探索[J]. *齐鲁粮食*, 2018, (3): 46-47.
- [12] ZHANG HY, LIU JM. Brown rice storage exploration [J]. *Qilu Grain*, 2018, (3): 46-47.

- [10] 魏帅. 稻米中镉元素分布部位及赋存形态研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
WEI S. Study on distribution and speciation of cadmium in rice [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [11] 鲁思琴, 易江, 陈渠玲, 等. 稻米籽粒中镉的富集规律与分布及消减方法研究进展[J]. 东北农业科学, 2020, 45(1): 94–98.
LU SQ, YI J, CHEN QL, *et al.* Research progress on enrichment regularity, forms and reduction methods of cadmium in rice [J]. J Northeast Agric Sci, 2020, 45(1): 94–98.
- [12] FIAMEGOS Y, BEATRIZ DLGCM. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria [J]. Spectrochim Acta B, 2018, 150: 59–66.
- [13] 陈曦, 周明慧, 伍燕湘, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪在稻米中镉含量测定的应用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2331–2338.
CHEN X, ZHOU MH, WU YX, *et al.* Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer in determination of cadmium content in rice [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(10): 2331–2338.
- [14] 罗凤莲, 杨纯, 林亲录, 等. 原子吸收光谱法和重金属快速检测法测定大米中镉含量的比较[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(3): 64–66.
LUO FL, YANG C, LIN QL, *et al.* Comparison of determinations of cadmium content in rice by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry and rapid detection of heavy metals [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2016, 24(3): 64–66.
- [15] RITTIRONG A, SAENBOONRUANG K. Comparative measurement of metal contents in raw and cooked rice samples prepared in different rice cookers using SR-XRF and health risk assessment [J]. J Food Meas Charact, 2018, 12(4): 2801–2808.
- [16] 张丽娇, 汤彬, 李福生, 等. MC 模拟稻米中 Cd 元素的 XRF 法检测[J]. 核电子学与探测技术, 2019, 39(2): 173–177.
ZHANG LJ, TANG B, LI FS, *et al.* XRF detection of Cd element in rice by MC simulation [J]. Nucl Electron Detect Technol, 2019, 39(2): 173–177.
- [17] 王亚军, 潘传荣, 程大伟. 便携式 X 荧光分析仪快速测定稻米中镉含量的适用性探索[J]. 粮食加工, 2014, 39(4): 32–35.
WANG YJ, PAN CR, CHENG DW. Exploration on the applicability of portable X-ray fluorescence analyzer for rapid determination of cadmium content in rice [J]. Cere Oils Process, 2014, 39(4): 32–35.
- [18] 杨奕如, 殷云龙, 於朝广, 等. 205 国道两侧农田土壤和水稻叶片及糙米中重金属含量的空间分布特征[J]. 植物资源与环境学报, 2009, (2): 73–79.
YANG YR, YIN YL, YU CG, *et al.* Spatial distribution characteristics of heavy metal content in soil, rice leaf and brown rice in farm land on both sides of No.205 national road [J]. Acta Plant Resour Environ, 2009, (2): 73–79.
- [19] 刘伯华, 周涛, 金辉, 等. 廊坊市规划区粉尘重金属分布特征及成因分析[J]. 中国人口·资源与环境, 2014, 24(S3): 61–64.
LIU BH, ZHOU T, JIN H, *et al.* Distribution characteristics and cause analysis of heavy metals and dust in Langfang planning area [J]. China Popul Resour Environ, 2014, 24(S3): 61–64.
- [20] 杨德毅, 刘莉, 马婧好, 等. 稻壳和糙米中 4 种重金属含量的关系[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(4): 779–780.
YANG DY, LIU L, MA JY, *et al.* Relationship between the contents of four heavy metals in rice husk and brown rice [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2020, 61(4): 779–780.
- [21] 魏帅, 魏益民, 郭波莉, 等. 镉元素在稻米籽粒不同蛋白组分中的分布 [C]. 中国环境科学学会学术年会, 2014.
WEI S, WEI YM, GUO BL, *et al.* Distribution of cadmium in different protein components of rice kernel [C]. Chinese Society for Environmental Sciences Annual Conference, 2014.
- [22] 黄晓玮. 原子吸收光谱法及重金属快速检测在大米镉含量检测中的应用对比[J]. 食品安全导刊, 2017, (30): 108–109.
HUANG XW. Comparison of determination of cadmium in rice by atomic absorption spectrometry and rapid detection method for heavy metals [J]. Chin Food Saf Magaz, 2017, (30): 108–109.
- [23] 张辉, 余正东, 吴敏, 等. ED-XRF 法快速测定大米中镉元素的实用性分析[J]. 食品工业, 2015, 36(12): 259–263.
ZHANG H, YU ZD, WU M, *et al.* Applicability analysis of cadmium elemental in rice by rapid ED-XRF test method [J]. Food Ind, 2015, 36(12): 259–263.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



顾丰颖, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为谷物加工与品质调控。
E-mail: fengyinggf@163.com



王 锋, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测及谷物加工与品质调控。
E-mail: fengwang88@163.com