

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 8 月 19 日 (19.08.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/159619 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 33/24 (2006.01) *A01C 21/00* (2006.01)
G01N 27/04 (2006.01) *A01G 22/00* (2018.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/089915

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 13 日 (13.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010085718.0 2020年2月10日 (10.02.2020) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号周杰, Zhejiang 310058 (CN)。浙江省地质调查院(ZHEJIANG INSTITUTE OF GEOLOGICAL SURVEY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市萧山区蜀山街道萧金路 508 号殷汉琴, Zhejiang 311203 (CN)。

(72) 发明人: 周杰(ZHOU, Jie); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号浙江大学农业与生物技术学院 A544, Zhejiang 310058 (CN)。杨晨(YANG, Chen); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号浙江大学农业与生物技术学院 A544, Zhejiang 310058 (CN)。殷汉琴(YIN, Hanqin); 中国浙江省杭州市萧山区蜀山街道萧金路 508 号浙江省地质调查院, Zhejiang 311203 (CN)。邵淑君(SHAO,

Shujun); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号浙江大学农业与生物技术学院 A544, Zhejiang 310058 (CN)。李孟奇(LI, Mengqi); 中国浙江省杭州市萧山区蜀山街道萧金路 508 号浙江省地质调查院, Zhejiang 311203 (CN)。龚冬琴(GONG, Dongqin); 中国浙江省杭州市萧山区蜀山街道萧金路 508 号浙江省地质调查院, Zhejiang 311203 (CN)。喻景权(YU, Jingquan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号浙江大学农业与生物技术学院 A552, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司(HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501 室胡红娟, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: HEAVY METAL SAFETY DIAGNOSIS SYSTEM AND METHOD FOR CROP ASSOCIATED WITH SELENIUM AND CADMIUM

(54) 发明名称: 硒镉伴生作物重金属安全诊断系统及方法

(57) Abstract: Provided are a heavy metal safety diagnosis system and method for a crop associated with selenium and cadmium. The system comprises: a UI module for inputting related parameter data and displaying a calculation result; a processing module for calculating the heavy metal cadmium content in a crop according to the related parameter data and evaluating the safety of the heavy metal content in the crop, wherein related parameters comprise the soil available selenium content, soil pH, soil electrical conductivity, soil organic matter content, soil heavy metal cadmium content, and soil extractable heavy metal cadmium content; and a management module for inputting, after receiving the related parameter data, the related parameter data into a relational model for calculation and evaluating the safety of the heavy metal content in the crop, and transmitting an evaluation result to the UI module for display. By taking the soil heavy metal cadmium content, the available selenium content and various physicochemical properties as conditions, the heavy metal content in a crop is calculated and a safety evaluation is made, which is of great significance to safe production of the crop.

(57) 摘要: 一种硒镉伴生作物重金属安全诊断系统及方法, 包括: UI 模块, 用于相关参数数据的输入以及计算结果的显示; 处理模块, 根据相关参数数据计算作物中重金属镉含量, 评估作物重金属含量的安全性; 相关参数包括土壤有效态硒含量、土壤 pH、土壤电导率、土壤有机质含量、土壤重金属镉含量、土壤重金属镉提取态含量; 管理模块, 接收相关参数数据后, 将相关参数数据输入到关系模型中进行计算并评估作物重金属含量的安全性, 并将评估结果传输给 UI 模块进行显示。以土壤重金属镉含量、有效态硒含量及多种理化性质为条件, 计算出作物的重金属含量并进行安全评价, 对于作物的安全生产具有重要意义。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

硒镉伴生作物重金属安全诊断系统及方法

技术领域

本发明涉及作物重金属含量的检测技术，尤其涉及一种硒镉伴生作物重金属安全诊断系统及方法。

背景技术

在我国，农田生态环境污染虽然得到一定的遏制，但仍有日益加重的趋势。造成环境污染的重金属主要包括镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、铅（Pb）、汞（Hg）、砷（As）、镍（Ni）及锌（Zn）等。重金属造成的污染具有隐蔽性、不可逆性和长期性等特点，它们一旦进入土壤、水体等生活环境中，采用物理的、工程的和化学的方法很难消除。

植物作为一种固着在土壤中不能移动的有机体，能够从土壤中吸收一些必需的金属元素（Ca、Co、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Se、V、Zn）植物在生长和发育过程中需要不同浓度的重金属离子。植物在吸收必需的重金属元素的同时，也会吸收、积累一些非必需重金属元素。这些非必需的重金属元素不仅影响作物的产量和品质，还可直接或间接地通过食物链危害人类健康，对人体造成一些不可逆的损伤。

如何检测作物重金属含量已引起人们的广泛关注。

公开号为CN104458605A的中国专利文献公开了一种检测植物样品中重金属含量的方法，该方法包括将蔬菜样品称重后剪碎，加入稀盐酸，加热煮沸后冷却，并进行定容；使用火焰原子吸收分光光度计进行元素测定。该方法直接检测蔬菜中重金属含量，操作复杂，工作量大，工作效率较低。

目前，还有技术通过产地土壤中重金属含量的检测来间接检测作物中重金属含量。

公开号为CN105651949B的中国专利文献公开了一种基于产地土壤情况评价蔬菜中重金属含量的方法。然而，土壤重金属的总量不能有效的说明其生物有效性，原因在于土壤的理化性质能够影响重金属的生物有效性。

硒是人体必需的微量元素之一，具有防癌抗癌，保护心脏肝脏，增强

免疫力，延缓衰老等功效。硒对镉等重金属具有拮抗作用，在一定程度上能够缓解重金属对植物的毒害，但随着用量的加大，降镉效果反而下降。

目前，缺乏一种快速、有效的硒镉伴生作物中重金属含量的检测方法。

发明内容

本发明提供了一种硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，该系统以土壤重金属镉含量、有效态硒含量及多种理化性质为条件，计算出在硒镉伴生作物的重金属含量并进行安全评价，对于作物的安全生产具有重要意义。

具体技术方案如下：

一种硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，包括：

UI 模块，用于相关参数数据的输入以及计算结果的显示；

处理模块，包含相关参数与作物中重金属镉含量之间的关系模型，根据相关参数数据计算作物中重金属镉含量，评估作物重金属含量的安全性；所述相关参数包括土壤有效态硒含量、土壤 pH、土壤电导率、土壤有机质含量、土壤重金属镉含量、土壤重金属镉提取态含量；

管理模块，接收相关参数数据后，将相关参数数据输入到所述关系模型中进行计算并评估作物重金属含量的安全性，并将评估结果传输给 UI 模块进行显示。

硒对镉等重金属具有拮抗作用，在一定程度上能够缓解重金属对植物的毒害，但随着用量的加大，降镉效果反而下降。本发明将土壤有效态硒含量作为评估作物中重金属镉含量的一个参数，使得评估方法更加准确。

优选的，所述的作物为水稻。

进一步优选的，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}})=a+b\cdot\text{pH}+c\cdot\text{EC}+d\cdot\text{OM}+e\cdot\text{logM}(\text{Cd}_{\text{total}})+f\cdot\text{logM}(\text{Cd}_{\text{ex}})+g\cdot\text{logM}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $M(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量，单位为 mg/kg；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率，单位为 ms；OM 为土壤有机质含量，单位为 g/kg； $M(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量，单位为 mg/kg； $M(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量，单位为 mg/kg； $M(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量，单位为 mg/kg；a~g 为常数。

进一步优选的，配置模块为所述的关系模型配置的具体参数为： $a=-4.1378$, $b=0.3862$, $c=0.2718$, $d=0.0043$, $e=0.6275$, $f=0.2625$, $g=-0.1111$ 。

优选的，当关系模型计算的待测作物中的重金属镉含量低于 0.16mg/kg 时，定义作物重金属含量安全；当计算的重金属镉含量在 $0.16\sim 0.26\text{mg/kg}$ 范围内时，定义作物重金属含量存在超标风险；当计算的重金属镉含量大于 0.26mg/kg 时，定义作物重金属含量超标。

通过实际样品检测，硒镉伴生作物重金属安全诊断系统准确率在 75% 以上，该模型具有预测硒镉伴生情况下作物中重金属镉的积累和安全性的作用。

基于同样的发明构思，本发明还提供了一种硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，包括以下步骤：

(1) 将目标作物种植于高镉富硒土壤中，测定土壤的相关参数；所述相关参数包括土壤有效态硒含量、土壤 pH、土壤电导率、土壤有机质含量、土壤重金属镉含量、土壤重金属镉提取态含量；

(2) 作物成熟收获后，测定作物中重金属镉含量；

(3) 建立所述相关参数与作物中重金属镉含量之间的关系模型，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}})=a+b\cdot\text{pH}+c\cdot\text{EC}+d\cdot\text{OM}+e\cdot\text{logM}(\text{Cd}_{\text{total}})+f\cdot\text{logM}(\text{Cd}_{\text{ex}})+g\cdot\text{logM}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $\text{M}(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率；OM 为土壤有机质含量； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量； $\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量； $a\sim g$ 为常数；

(4) 测定待测作物的产地土壤的相关参数，根据所述关系模型计算待测作物中的重金属镉含量，评估待测作物的重金属安全性。

土壤有效态硒含量是指土壤中硒的弱酸提取态含量，即能够用醋酸提取的硒形态含量；土壤重金属镉含量是指土壤中含镉的总量，镉含量用 Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定；土壤重金属镉提取态含量是指土壤中镉的弱酸提取态含量，即能够用醋酸提取的镉形态含量。

优选的，所述的作物为水稻。

优选的，步骤（3）中，利用软件 Matlab 的 Lasso 函数进行多元归因分析，推算出 a~g 的值，得到所述的关系模型。

进一步优选的，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}}) = -4.1378 + 0.3862\text{pH} + 0.2718\text{EC} + 0.0043\text{OM} + 0.6275\log\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}}) + 0.2625\log\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}}) - 0.1111\log\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $\text{M}(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量，单位为 mg/kg；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率，单位为 ms；OM 为土壤有机质含量，单位为 g/kg； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量，单位为 mg/kg； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量，单位为 mg/kg； $\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量，单位为 mg/kg。

优选的，步骤（4）中，当关系模型计算的待测作物中的重金属镉含量低于 0.16mg/kg 时，定义作物重金属含量安全；当计算的重金属镉含量在 0.16~0.26mg/kg 范围内时，定义作物重金属含量存在超标风险；当计算的重金属镉含量大于 0.26 mg/kg 时，定义作物重金属含量超标。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

本发明的诊断系统可根据土壤的重金属镉含量、有效态硒含量及其理化性质，确定硒镉伴生水稻土壤种植稻米的重金属含量并进行预测和安全评价，能够在一定程度上减轻指导农业从业人员的工作量和负担，对实际农业生产具有重要指导意义。

具体实施方式

本发明的硒镉伴生作物重金属安全诊断系统特别适用于高镉富硒土壤水稻的重金属安全性检测。该系统采用开源开发工具 myeclipse 公司的 jdk1.6 及以上版本为编译运行环境，桌面 UI 基于 Java Swing，用于接收用户输入数据和展示输出结果。

软件平台参数见表 1。

表 1 软件平台参数

开发环境	硬件：i5-4200m ram:8g 操作系统：Win 7 开发工具：myeclipse 开发语言：java 开发平台：windows
------	---

运行环境	下位机硬件: i5-4200m ram:4g 下位机操作系统: Win 7 上位机硬件: i5-4200m ram:4g 上位机操作系统: Win 7
------	--

软件体系结构包括 2 类文件（程序源文件、持久化数据文件）和 6 个模块：管理模块、UI（用户界面）模块、配置模块、预处理模块、处理模块和计算模块。

程序源文件一共设置了三个类，分别是 `VegeFrame`（面板组建类）、`FormularTool`（计算工具类）和 `Vegesys`（面板初始化布局类）。

持久化数据文件一共设置了两个持久化类型的文件分别是 `formular.properties`（公式属性，如表 2，用来存放公式的各个系数对应值）、`standard.properties`（标准属性，如表 3，用来存放安全标准对应值）。

表 2 `formular.properties` 文件

formular.properties			
项目		类型	举例
描述	名称		
土壤重金属系数值	Metal Con	double	9.239029
pH 系数值	pH	double	0.58682
土壤电导率系数值	elec	double	-2.07045
土壤有机质系数值	orgn	double	-0.00417
土壤提取态系数值	acid	double	-0.1609447
土壤硒含量系数值	Se	double	0.6

表 3 `standard.properties` 文件

standard.properties			
项目		类型	举例
描述	名称		
安全标准值	Standard	double	0.5

硒镉伴生作物重金属安全诊断系统中,由于持久化数据量非常小,考虑到软件的便携性与性能的提升,诊断系统没有采取关系型数据库的设计模式,而是采用 properties 文件读取的方式来存取永久性数据,进而提高源码与持久化数据之间交互的效率。

硒镉伴生作物重金属安全诊断系统包括 6 个模块:

UI 模块: 用户界面的初始化、用户数据输入以及计算结果显示;

配置模块: 通过代码进行配置。硬件环境 CPU: 2GHZ 或者以上; 内存: 256M 或者以上; 硬盘: 80G 或者以上。软件环境 操作系统: 中文版 winXP 及以上配置的其他机型;

预处理模块: 对用户输入的数据进行合理性验证;

处理模块: 根据配置模块参数,对用户输入的数据进行预处理和计算;

计算模块: 根据用户输入的数据,结合系统后台公式,进行计算;

管理模块: 实现用户输入数据接收后,由处理模块根据配置模块参数,进行预处理和计算,最后将结果输出到界面。

计算模块中包含镉积累模型:

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}}) = -4.1378 + 0.3862\text{pH} + 0.2718\text{EC} + 0.0043\text{OM} + 0.6275\text{logM}(\text{Cd}_{\text{total}}) + 0.2625\text{logM}(\text{Cd}_{\text{ex}}) - 0.1111\text{logM}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中, $\text{M}(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为稻米中重金属镉含量,单位为 mg/kg; pH 为土壤 pH; EC 为土壤电导率,单位为 ms; OM 为土壤有机质含量,单位为 g/kg; $\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量,单位为 mg/kg; $\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉弱酸提取态含量,单位为 mg/kg; $\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量,单位为 mg/kg。

镉积累模型通过以下步骤获得:

将水稻种植于高镉富硒土壤中,测定以下参数: ①土壤有效态硒含量 (mg/kg)、②土壤 pH、③土壤电导率 EC (ms)、④土壤有机质含量 OM (g/kg)、⑤土壤重金属镉含量 (mg/kg)、⑥土壤重金属镉提取态含量 (mg/kg) 等。水稻收获后,测定稻米中镉含量。

将测得的 7 项数据作为一组数据,将若干组数据输入一个矩阵,代入函数 $\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}}) = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \text{EC} + d \cdot \text{OM} + e \cdot \text{logM}(\text{Cd}_{\text{total}}) + f \cdot \text{logM}(\text{Cd}_{\text{ex}}) + g \cdot \text{logM}(\text{Se}_{\text{ex}})$, 利用专业数学软件 Matlab 的 Lasso 函数进行多元归因分析,推算出 a~g 各参数,分别为: $a = -4.1378$, $b = 0.3862$, $c = 0.2718$, $d = 0.0043$, $e = 0.6275$, $f = 0.2625$, $g = -0.1111$ 。

本系统具体操作如下：

第一步：输入框中输入土壤中有效态硒 Se 含量，此方框输入的为有效态含量 Se，数据单位是 mg/kg。

第二步：输入土壤 pH 值，土壤 pH 值后的方框用来输入 pH 值的数值，常为 2 位小数。

第三步：输入土壤电导率，土壤电导率后的方框用来输入电导率的数值，单位是 ms。

第四步：输入土壤有机质含量，土壤有机质后的方框用来输入土壤有机质含量的数值，单位是 g/kg。

第五步：输入土壤重金属 Cd 含量，土壤重金属后的方框用来输入土壤重金属 Cd 含量数值，单位是 mg/kg。

第六步：输入土壤重金属弱酸提取态含量，土壤重金属提取态后的方框用来输入土壤 Cd 弱酸提取态含量的数值，单位是 mg/kg。

第七步：点击计算，综合上述的输入数据，计算并输出结果。点击重置按钮可将用户选择种类信息，和输入信息清空，重新输入进行计算。

基于上述的硒镉伴生稻米中镉积累模型，将土壤部分的相关数据带入模型中，计算稻米中镉吸收值，并与实际测定值进行对比，从而验证模型的可靠性。

根据相关标准《GBT 27404-2008 实验室质量控制规范食品理化检测》中，重复分析标准物质（实物标样）或水平测试样品，测定含量平均值与真值的偏差指导范围，样品 Cd 的含量在 0.01~10mg/kg 时，其对应的偏差范围是-20%~+10%。所以模拟计算数值与测量值误差在上述范围内的即为准确可靠的。考虑到实际情况，样品的取样点均为高镉富硒区，镉吸收规律受到一定程度干扰，同时还有其他 7 组数据在测定时也存在一定的误差，所以将偏差范围在-20%~+30%定义为安全风险值。当模型计算出稻米中 Cd 含量低于 0.16 mg/kg 认为是稻米安全；在 0.16~0.26 mg/kg 范围内，认为稻米存在超标风险；当大于 0.26 mg/kg 时认为稻米重金属超标。

通过实际样品检测，硒镉伴生水稻重金属安全诊断系统准确率在 75% 以上，该模型具有预测硒镉伴生情况下稻米中重金属镉的积累和安全性的作用。

以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明，应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例，并不用于限制本发明，凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充和等同替换等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，其特征在于，包括：

UI 模块，用于相关参数数据的输入以及计算结果的显示；

处理模块，包含相关参数与作物中重金属镉含量之间的关系模型，根据相关参数数据计算作物中重金属镉含量，评估作物重金属含量的安全性；所述相关参数包括土壤有效态硒含量、土壤 pH、土壤电导率、土壤有机质含量、土壤重金属镉含量、土壤重金属镉提取态含量；

管理模块，接收相关参数数据后，将相关参数数据输入到所述关系模型中进行计算并评估作物重金属含量的安全性，并将评估结果传输给 UI 模块进行显示。

2、根据权利要求 1 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，其特征在于，所述的作物为水稻。

3、根据权利要求 1 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，其特征在于，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}}) = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \text{EC} + d \cdot \text{OM} + e \cdot \text{logM}(\text{Cd}_{\text{total}}) + f \cdot \text{logM}(\text{Cd}_{\text{ex}}) + g \cdot \text{logM}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $M(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量，单位为 mg/kg；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率，单位为 ms；OM 为土壤有机质含量，单位为 g/kg； $M(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量，单位为 mg/kg； $M(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量，单位为 mg/kg； $M(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量，单位为 mg/kg；a~g 为常数。

4、根据权利要求 3 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，其特征在于，配置模块为所述的关系模型配置的具体参数为：a=-4.1378，b=0.3862，c=0.2718，d=0.0043，e=0.6275，f=0.2625，g=-0.1111。

5、根据权利要求 4 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断系统，其特征在于，当关系模型计算的待测作物中的重金属镉含量低于 0.16mg/kg 时，定义作物重金属含量安全；当计算的重金属镉含量在 0.16~0.26mg/kg 范围内时，定义作物重金属含量存在超标风险；当计算的重金属镉含量大于 0.26 mg/kg 时，定义作物重金属含量超标。

6、一种硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将目标作物种植于高镉富硒土壤中，测定土壤的相关参数；所述相关参数包括土壤有效态硒含量、土壤 pH、土壤电导率、土壤有机质含量、土壤重金属镉含量、土壤重金属镉提取态含量；

(2) 作物成熟收获后，测定作物中重金属镉含量；

(3) 建立所述相关参数与作物中重金属镉含量之间的关系模型，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}})=a+b \cdot \text{pH}+c \cdot \text{EC}+d \cdot \text{OM}+e \cdot \log \text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})+f \cdot \log \text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})+g \cdot \log \text{M}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $\text{M}(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率；OM 为土壤有机质含量； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量； $\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量；a~g 为常数；

(4) 测定待测作物的产地土壤的相关参数，根据所述关系模型计算待测作物中的重金属镉含量，评估待测作物的重金属安全性。

7、根据权利要求 6 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，其特征在于，所述的作物为水稻。

8、根据权利要求 6 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，其特征在于，步骤(3)中，利用软件 Matlab 的 Lasso 函数进行多元归因分析，推算出 a~g 的值，得到所述的关系模型。

9、根据权利要求 7 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，其特征在于，所述关系模型为：

$$\text{LogM}(\text{Cd}_{\text{rice}})=-4.1378+0.3862\text{pH}+0.2718\text{EC}+0.0043\text{OM}+0.6275\log \text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})+0.2625\log \text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})-0.1111\log \text{M}(\text{Se}_{\text{ex}});$$

其中， $\text{M}(\text{Cd}_{\text{rice}})$ 为作物中重金属镉含量，单位为 mg/kg；pH 为土壤 pH；EC 为土壤电导率，单位为 ms；OM 为土壤有机质含量，单位为 g/kg； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{total}})$ 为土壤重金属镉含量，单位为 mg/kg； $\text{M}(\text{Cd}_{\text{ex}})$ 为土壤重金属镉提取态含量，单位为 mg/kg； $\text{M}(\text{Se}_{\text{ex}})$ 为土壤有效态硒含量，单位为 mg/kg。

10、根据权利要求 9 所述的硒镉伴生作物重金属安全诊断方法，其特征在于，当关系模型计算的待测作物中的重金属镉含量低于 0.16mg/kg 时，定义作物重金属含量安全；当计算的重金属镉含量在 0.16~0.26mg/kg 范围

内时，定义作物重金属含量存在超标风险；当计算的重金属镉含量大于 0.26 mg/kg 时，定义作物重金属含量超标。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/089915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 33/24(2006.01)i; G01N 27/04(2006.01)i; A01C 21/00(2006.01)i; A01G 22/00(2018.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 33, G01N 27, A01C 21, A01G 22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN: 硒, 镉, pH, 有效态, 提取态, 电导率, 作物, 水稻, selenium, cadmium, EDC, crop, rice

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103766182 A (XIANGTAN SHUNTIAN AGRICULTURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 07 May 2014 (2014-05-07) entire document	1-10
A	CN 102356739 A (CHANGSHA SANYUAN AGRICULTURAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 February 2012 (2012-02-22) entire document	1-10
A	CN 109678589 A (YANCHENG ZIHUAN INDUSTRIAL MACHINERY CO., LTD.) 26 April 2019 (2019-04-26) entire document	1-10
A	CN 107716534 A (YUHUAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 February 2018 (2018-02-23) entire document	1-10
A	JP 2014209096 A (FUJI OIL CO., LTD.) 06 November 2014 (2014-11-06) entire document	1-10
A	JP 2002224657 A (OHBAYASHI CORP.) 13 August 2002 (2002-08-13) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 November 2020

Date of mailing of the international search report

13 November 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	王梦梦 等 (WANG, Mengmeng et al.). "稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系 (Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains)" <i>环境科学 (Environmental Science)</i> , Vol. 39, No. 4, 30 April 2018 (2018-04-30), see abstract, page 1918, right-hand column, paragraph 2 to page 1919 left-hand column, paragraph 3, section 1 and section 2.3	1-10
Y	刘波 等 (LIU, Bo et al.). "硒与黄腐酸组配对水稻镉吸收的影响 (Effects of Combined Application of Selenium and Fulvic Acid on Cadmium Accumulation in Rice)" <i>水土保持学报 (Journal of Soil and Water Conservation)</i> , Vol. 33, No. 2, 30 April 2019 (2019-04-30), see abstract, page 351, left-hand column, paragraph 2, section 3 and section 4	1-10
A	于淑慧 等 (YU, Shuhui et al.). "硒对水稻幼苗吸收镉的影响 (Effects of Selenium on Cadmium Absorption in Rice Seedlings)" <i>西南大学学报 (Journal of Southwest University)</i> , Vol. 35, No. 9, 30 September 2013 (2013-09-30), entire document	1-10
A	陈楠 等 (CHEN, Nan et al.). "土壤pH对土壤镉形态及稻米镉积累的影响 (Effects of Soil pH on Soil Cadmium Formations and its Accumulation in Rice)" <i>湖南农业大学学报 (自然科学版) (Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences))</i> , Vol. 44, No. 2, 30 April 2018 (2018-04-30), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/089915

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103766182	A	07 May 2014	CN 103766182 B	04 May 2016
CN	102356739	A	22 February 2012	CN 102356739 B	19 December 2012
CN	109678589	A	26 April 2019	None	
CN	107716534	A	23 February 2018	None	
JP	2014209096	A	06 November 2014	None	
JP	2002224657	A	13 August 2002	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/089915

A. 主题的分类

G01N 33/24(2006.01)i; G01N 27/04(2006.01)i; A01C 21/00(2006.01)i; A01G 22/00(2018.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N 33, G01N 27, A01C 21, A01G 22

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN: 硒, 镉, pH, 有效态, 提取态, 电导率, 作物, 水稻, selenium, cadmium, EDC, crop, rice

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103766182 A (湘潭顺天农业科技开发有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 全文	1-10
A	CN 102356739 A (长沙三元农业科技有限公司) 2012年 2月 22日 (2012 - 02 - 22) 全文	1-10
A	CN 109678589 A (盐城紫环工业机械有限公司) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 全文	1-10
A	CN 107716534 A (煜环环境科技有限公司) 2018年 2月 23日 (2018 - 02 - 23) 全文	1-10
A	JP 2014209096 A (FUJI OIL CO LTD) 2014年 11月 6日 (2014 - 11 - 06) 全文	1-10
A	JP 2002224657 A (OHBAYASHI CORP) 2002年 8月 13日 (2002 - 08 - 13) 全文	1-10
Y	王梦梦等. “稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系” 环境科学, 第39卷, 第4期, 2018年 4月 30日 (2018 - 04 - 30), 参见摘要、第1918页右栏第2段至第1919页左栏第3段、第1节和第2.3节	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 11月 6日

国际检索报告邮寄日期

2020年 11月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

王丽华

电话号码 62085676

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	刘波等. “硒与黄腐酸组配对水稻镉吸收的影响” 水土保持学报, 第33卷, 第2期, 2019年 4月 30日 (2019 - 04 - 30), 参见摘要、第351页左栏第2段、第3节和第4节	1-10
A	于淑慧等. “硒对水稻幼苗吸收镉的影响” 西南大学学报, 第35卷, 第9期, 2013年 9月 30日 (2013 - 09 - 30), 全文	1-10
A	陈楠等. “土壤pH对土壤镉形态及稻米镉积累的影响” 湖南农业大学学报 (自然科学版), 第44卷, 第2期, 2018年 4月 30日 (2018 - 04 - 30), 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/089915

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103766182	A	2014年 5月 7日	CN 103766182 B	2016年 5月 4日
CN	102356739	A	2012年 2月 22日	CN 102356739 B	2012年 12月 19日
CN	109678589	A	2019年 4月 26日	无	
CN	107716534	A	2018年 2月 23日	无	
JP	2014209096	A	2014年 11月 6日	无	
JP	2002224657	A	2002年 8月 13日	无	