

# (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  
2023 年 2 月 23 日 (23.02.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/019704 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*C08J 3/075* (2006.01) *A01G 24/30* (2018.01)  
*C08L 5/12* (2006.01) *A01G 24/10* (2018.01)  
*C08L 5/00* (2006.01) *A01G 31/00* (2018.01)  
*C08K 3/30* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/123186
- (22) 国际申请日: 2021 年 10 月 12 日 (12.10.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202110949592.1 2021年8月18日 (18.08.2021) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路  
199号, Jiangsu 215000 (CN)。
- (72) 发明人: 李娜(LI, Na); 中国江苏省苏州市工  
业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 朱  
健(ZHU, Jian); 中国江苏省苏州市工业园  
区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 曹路  
(CAO, Lu); 中国江苏省苏州市工业园区仁  
爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理  
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江  
苏省苏州市吴中区石湖西路188号吴  
中万达广场A座苏州大学国家科技园  
2303, Jiangsu 215000 (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, IT,  
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。

(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)。

(54) Title: PREPARATION OF SELENIUM AND WATER-SOLUBLE POLYMER POLYSACCHARIDE HYDROGEL AND USE THEREOF IN SELENIUM ENRICHMENT OF PLANTS

(54) 发明名称: 一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备及其在植物富硒方面的应用

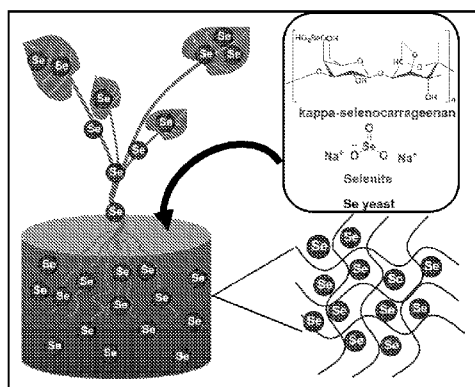


图 1

(57) Abstract: Disclosed is the preparation of selenium and water-soluble polymer polysaccharide hydrogel and the use thereof in the selenium enrichment of plants. The preparation method comprises the following steps: (1) adding water-soluble macromolecular polysaccharide and a selenium-containing compound into water, and heating, stirring and dissolving the mixture to obtain a mixed solution; (2) allowing the mixed solution to stand, and then cooling and molding the mixed solution to obtain a selenium and water-soluble polymer polysaccharide composite hydrogel. The above-mentioned preparation method is simple, and the reactants and the reaction process are green and environmentally friendly. Seeds of plants are sown on the surface of the composite hydrogel and cultured to obtain selenium-rich plants. The hydrogel can be dissolved at high temperature to re-form the hydrogel with a controllable shape after use, and can be recycled to achieve the efficient utilization of selenium in the hydrogel. Compared with a traditional selenium enrichment method, the problem of selenium pollution caused by the application of a selenium fertilizer can be avoided by using the selenium-containing hydrogel to cultivate plants, and green selenium enrichment is achieved.



本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

**(57) 摘要：** 硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备及其在植物富硒方面的应用。其制备方法包括以下步骤：  
(1)将水溶性高分子多糖及含硒化合物加入水中，加热搅拌溶解，得到混合溶液；(2)将混合溶液静置冷却成型，得到硒-水溶性高分子多糖复合水凝胶。上述制备方法简单、反应物及反应过程绿色环保，将植物种子播撒在该复合水凝胶的表面，进行培养可获得富硒植物，且使用后的水凝胶可通过高温溶解重新形成形状可控的水凝胶，可循环使用以实现水凝胶中硒元素的高效利用。与传统富硒方法相比，利用含硒水凝胶培育植物，避免了硒肥施用造成硒污染的问题，实现绿色富硒。

# 一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备及其在植物富硒方面的应用

## 技术领域

本发明涉及高分子化学合成与农业领域，具体涉及一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备及其在植物富硒方面的应用。

## 背景技术

硒是人类和动物生长发育必需的微量元素，具有清除自由基、氧化还原状态调节、预防癌症以及增强人体免疫力等多种重要功能。硒的缺乏会干扰蛋白质、核酸和多糖的代谢，导致心脑血管疾病、克山病等疾病。但是，人体不能合成和存储硒。目前，全球大约有 10 亿人缺硒，包括中国、欧洲西北部、新西兰、澳大利亚以及美国的部分地区。在中国，70%的地方缺硒，其中 30%为严重缺硒地区，是国际公认的缺硒大国之一。我国人均膳食中硒的摄入量仅为 14-21 微克，与人体正常硒的需求量差距很大（中国营养学会推荐：成人日摄取硒的标准应为 50-250 微克），造成了 7000 多万中国人的健康问题。

硒的补充方式主要有膳食补硒、硒营养强化剂补硒和药物补硒等、其中膳食补硒由于来源广泛、安全便捷、是人体摄入硒的主要来源。为提高人体的摄硒量，食用富硒农产品是一种安全、有效、健康的方法。如富硒萝卜、富硒水稻等。

植物富硒的方式主要有两种：天然富硒和人工富硒。天然富硒是指将农产品种植在硒含量较高的土壤中，植物吸收土壤中的硒，通过自身的生物作用将无机硒转化为有机硒的过程。但是，天然富硒土壤中硒的分布并不均匀，多成条状或者点状分布，因此造成部分农产品硒含量低以及产品富硒不均衡等问题。而人工富硒，如：叶面施硒、施用基肥等，是指在植物生长过程中通过外源添

加硒，生产富硒农产品。人工喷硒能够显著地提高农产品的硒含量。但是在人工喷施硒时，利用率不高，持续性不好。而且传统的硒肥会随着雨水而流失，容易造成硒污染，给环境、植物以及人体带来安全隐患。因此，迫切需要探索一种绿色、有效的植物富硒方式。

## 5 发明内容

为解决上述问题，本发明提供了一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备及其在植物富硒方面的应用，通过水溶性高分子多糖及含硒化合物在水溶液中混合及多糖的物理交联形成硒-水溶性高分子多糖水凝胶，可应用于植物富硒，且该水凝胶可循环使用，避免了农产品中硒含量低以及传统硒肥施用造成的硒污染等问题，实现绿色富硒。

本发明第一方面提供了一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，包括以下步骤：

步骤（1）：将水溶性高分子多糖及含硒化合物加入水中，加热搅拌溶解，得到混合溶液；

15 步骤（2）：将混合溶液静置冷却成型，得到硒-水溶性高分子多糖水凝胶。

进一步地，所述水溶性高分子多糖为琼脂糖、卡拉胶、明胶、魔芋胶、刺槐豆胶中的一种或多种。

进一步地，所述含硒化合物为水溶性含硒化合物，优选硒化卡拉胶、亚硒酸钠和酵母硒中的一种。

20 进一步地，所述水溶性高分子多糖与水的质量比为 1~10:100。

进一步地，所述加热搅拌的温度为 80~100 °C。

进一步地，所述加热搅拌的时间为 0.5~1 h。

进一步地，所述冷却的时间为 12~24 h。

本发明第二方面提供了由第一方面所述制备方法制备得到的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶。

5 本发明第三方面提供了第二方面所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶在植物富硒方面的应用。

进一步地，所述植物富硒的具体操作为：将植物种子撒播在硒-水溶性高分子多糖水凝胶的表面，在光照、恒温恒湿的条件下培养，获得富硒植物。

进一步地，所述植物种子包括绿豆种子、油菜种子及豌豆种子中的一种或多种。

10 进一步地，所述硒-水溶性高分子多糖水凝胶中的硒元素的浓度为 400~1600  $\mu\text{g/L}$ 。

进一步地，所述光照为持续光照，光照的强度为 800~4000 LX；所述恒温的温度为 20~25  $^{\circ}\text{C}$ ；所述恒湿的湿度为 70%~80%。

进一步地，植物种子的培养时间优选为 5~15 天。

15 进一步地，植物富硒培养结束后，硒-水溶性高分子多糖水凝胶通过高温溶解、冷却重新形成一定形状的水凝胶，以循环利用所述硒-水溶性高分子多糖水凝胶。

与现有技术相比，本发明的有益效果至少有以下几点：

20 1. 本发明通过水溶性高分子多糖与含硒化合物在水溶液中，高温下溶解得到混合均匀的溶液，降低温度后由于水溶性高分子多糖通过物理交联形成硒-水溶性高分子多糖水凝胶，制备方法简单、易操作，且作为载体的水溶性高分子多糖为一种绿色环保的高分子材料，具有良好的生物相容性和可降解性。

2. 本发明制备的硒-水溶性高分子多糖水凝胶可应用于植物富硒，将植物种子播撒在复合水凝胶表面，可培育出富硒植物，避免了传统富硒方法造成的硒污染问题，实现绿色富硒。

3. 利用硒-水溶性高分子多糖水凝胶培育植物结束后，由于植物对于水凝胶中的硒元素吸收有限，使用后的水凝胶中仍含有大量硒元素，本发明的硒-水溶性高分子多糖水凝胶具有固液相转变的特性，可通过高温溶解再降温的方式重新形成具有固定形状的水凝胶，进而循环使用以实现水凝胶中硒元素的高效利用。

## 附图说明

图 1 为植物富硒机制图；

图 2 为 SeCA、Agar (control)、Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )、Agar/Selenite-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )和 Agar/Se yeast-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )的红外光谱图；

图 3 为 SeCA、Agar (control)、Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )、Agar/Selenite-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )和 Agar/Se yeast-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )的 X 射线衍射图；

图 4 为 Agar (control)、Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )、Agar/Selenite-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )和 Agar/Se yeast-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )的 SEM 图；

图 5 为绿豆芽苗菜在不同形式、不同浓度的硒化合物制备的硒-琼脂糖水凝胶表面上培育七天的生长图片；

图 6 为绿豆芽苗菜在不同形式、不同浓度的硒化合物制备的硒-琼脂糖水凝胶表面上培育七天的植物生长高度以及烘干后的重量对比图；图 a-c 分别对应 Agar/SeCA-Se、Agar/Selenite-Se 及 Agar/Se yeast-Se；

图 7 为硒-琼脂糖水凝胶中不同形式的硒及硒浓度对植物内硒的积累以及硒的利用率的影响：图 a-c 分别为不同形式的硒-琼脂糖水凝胶中硒浓度对植物硒含量的影响；图 d-f 分别为不同形式的硒-琼脂糖水凝胶中硒浓度对硒的利用率

的影响。

图 8 为硒-琼脂糖水凝胶中不同形式的硒对植物硒积累动力学的影响：图 a 为绿豆芽苗菜的生长图片；图 b~d 分别为不同形式硒-琼脂糖水凝胶培育的绿豆芽苗菜的硒含量与培育时间的变化折线图；

5 图 9 为硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶在植物富硒上的循环使用：图 a 为循环 1~4 次的硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶培育绿豆芽苗菜的图片；图 b 为循环次数对培育的绿豆芽苗菜的生长高度以及重量的影响；图 c 为循环次数对培育的绿豆芽苗菜中硒含量的影响。

### 具体实施：

10 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的  
15 术语“及 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法，所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

### 实施例 1：硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶

取 1 g 琼脂糖（Agar）、100 mL 去离子水分别与不同含量（0、400、800、  
20 1200、1600  $\mu\text{g/L}$ ）的硒化卡拉胶（SeCA）加入相应的 500 mL 平底烧瓶中，各放入温度为 95  $^{\circ}\text{C}$  的油浴锅中，搅拌 0.5 h 后溶液澄清透明，此时琼脂糖基本完全溶解。将硒与琼脂糖混合溶液倒入圆柱形模具中，自然冷却后，即可形成不同硒浓度的硒-琼脂糖复合水凝胶。不同硒浓度水凝胶被命名为 Agar (control), Agar/SeCA-Se (400  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/SeCA-Se (800  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ),

Agar/SeCA-Se (1600  $\mu\text{g/L}$ )。

### 实施例 2：亚硒酸钠-琼脂糖水凝胶

取 1 g 琼脂糖 (Agar)、100 mL 去离子水分别与不同含量 (0、400、800、1200、1600  $\mu\text{g/L}$ ) 的亚硒酸钠 (Selenite) 加入相应的 500 mL 平底烧瓶中，各放入温度为 95  $^{\circ}\text{C}$  的油浴锅中，搅拌 0.5 h 后溶液澄清透明，此时琼脂糖基本完全溶解。将硒与琼脂糖混合溶液倒入圆柱形模具中，自然冷却后，即可形成不同硒浓度的硒-琼脂糖复合水凝胶。不同硒浓度水凝胶被命名为 Agar (control), Agar/Selenite-Se (400  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Selenite-Se (800  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Selenite-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Selenite-Se (1600  $\mu\text{g/L}$ )。

### 实施例 3：酵母硒-琼脂糖水凝胶

取 1 g 琼脂糖 (Agar)、100 mL 去离子水分别与不同含量 (0、400、800、1200、1600  $\mu\text{g/L}$ ) 的酵母硒 (Se yeast) 加入相应的 500 mL 平底烧瓶中，各放入温度为 95  $^{\circ}\text{C}$  的油浴锅中，搅拌 0.5 h 后溶液澄清透明，此时琼脂糖基本完全溶解。将硒与琼脂糖混合溶液倒入圆柱形模具中，自然冷却后，即可形成不同硒浓度的硒-琼脂糖复合水凝胶。不同硒浓度水凝胶被命名为 Agar (control), Agar/Se yeast-Se (400  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Se yeast-Se (800  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Se yeast-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ), Agar/Se yeast-Se (1600  $\mu\text{g/L}$ )。

### 样品表征

将上述实施例中硒-琼脂糖复合水凝胶置于冷冻干燥机中冻干，取样进行傅里叶红外变换光谱 (FT-TR) 和 X 射线衍射 (XRPD) 测试；将冻干后的样品在液氮中脆断后进行扫描电子显微镜 (SEM) 测试。

图 2-4 分别为 SeCA、Agar (control)、Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ )、Agar/Selenite-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ) 和 Agar/Se yeast-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ) 的红外光谱图、X 射线衍射图以及横截面的 SEM 图。测试结果显示：琼脂糖水凝胶与不同形式的硒-琼脂糖复合水凝胶的 FTIR 谱图以及 XRPD 图均非常相似，因此推测引入不同

形式的硒未对高分子多糖进行化学修饰。此外，由图 4 的 SEM 图可以看出，琼脂糖水凝胶和硒-琼脂糖复合水凝胶均具有丰富的孔道结构。

### 植物富硒的应用

将绿豆种子均匀撒播在实施例 1~3 中制备的琼脂糖水凝胶以及不同形式、  
5 浓度的硒-琼脂糖复合水凝胶的表面，在光照培养箱中培养，培养条件：强度为 800 LX 的 LED 光源、25 °C、80% 的湿度。培育七天后，收获绿豆芽苗菜，测定植株生物量，再置于 80 °C 烘箱中干燥至恒重，进行硒含量的测定。

用不同水凝胶培育七天的绿豆芽苗菜如图 5 所示，相应的绿豆芽苗菜的株高以及干燥后的质量如图 6 所示：其中 6a-c 分别为不同硒浓度的硒化卡拉胶-  
10 琼脂糖水凝胶、亚硒酸钠-琼脂糖水凝胶、酵母硒-琼脂糖水凝胶培育七天的绿豆芽苗菜的株高以及干燥后的质量的对比图。由图中对比结果可知，硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶及酵母硒-琼脂糖水凝胶中硒的浓度对绿豆芽苗菜的生长并无显著的影响；而亚硒酸钠-琼脂糖水凝胶在硒浓度为 0-800  $\mu\text{g/L}$  时，对绿豆芽苗菜的生长起到一定的促进作用，但随着硒浓度增加至 1600  $\mu\text{g/L}$  时，对绿豆芽  
15 苗菜的生长反而起到一定的抑制作用。

此外，通过电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对绿豆芽苗菜中的硒含量进行测定，测试结果如图 7 所示：其中 7a-c 分别为不同硒浓度的硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶、亚硒酸钠-琼脂糖水凝胶、酵母硒-琼脂糖水凝胶培育七天的绿豆芽苗菜中硒的含量（测试每千克干燥后的绿豆芽苗菜中硒的质量）；7d-f 分  
20 别为不同硒浓度的硒化卡拉胶-琼脂糖水凝胶、亚硒酸钠-琼脂糖水凝胶、酵母硒-琼脂糖水凝胶培育七天的绿豆芽苗菜中硒的含量与相应水凝胶中硒的含量的比值（每 1kg 干燥后的植物含硒的量与水凝胶中硒的总量的比值）。由图可知，绿豆芽苗菜对于水凝胶中硒化卡拉胶以及亚硒酸钠形式的硒的吸收要优于酵母硒；且从图 7d-f 中可以看出，在不同形式的硒-琼脂糖水凝胶，均在较低硒  
25 浓度 400  $\mu\text{g/L}$  的情况下，硒的利用率高；以不同形式、不同硒浓度（400~1600  $\mu\text{g/L}$ ）的硒-琼脂糖水凝胶培育的绿豆芽苗菜中的硒含量均远高于纯琼脂糖水凝

胶培育的绿豆芽苗菜，得到富硒绿豆芽苗菜。

进一步探究硒-琼脂糖水凝胶中不同形式的硒对于所培育的绿豆芽苗菜中硒积累动力学的影响，研究硒浓度均为 1200  $\mu\text{g/L}$  的 Agar/SeCA-Se、Agar/Selenite-Se、Agar/Se yeast-Se 复合水凝胶培育的绿豆芽苗菜在第 5-9 天时积累的硒的含量，绿豆芽苗菜生长变化以及硒的积累量如图 8 所示：图 8a 为绿豆芽苗菜分别在不同形式的硒-琼脂糖水凝胶上培育第 5~9 天时的图片，图 8b~d 分别为绿豆芽苗菜分别在不同形式的硒-琼脂糖水凝胶上培育第 5~9 天时测定的硒的含量值；由测试结果可知，随着培育时间的延长，在第 9 天时，通过 Agar/Selenite-Se 培育的绿豆芽苗菜的硒含量最高，其次为 Agar/SeCA-Se，而 Agar/Se yeast-Se 上生长的绿豆芽苗菜的硒含量最低且在测定的第 5~9 天内硒含量的变化不大。

### 硒-水溶性高分子多糖水凝胶的循环使用

将使用过的 1200  $\mu\text{g/L}$  的 Agar/SeCA-Se 复合水凝胶加入 500 mL 平底烧瓶中，放入温度为 95  $^{\circ}\text{C}$  的油浴锅中，搅拌 0.5 h 后呈澄清透明溶液状，将溶液倒入圆柱形模具中，自然冷却后，形成硒化卡拉胶-琼脂糖复合水凝胶，所得复合水凝胶仍可应用于植物富硒培养。

图 9 为 Agar/SeCA-Se (1200  $\mu\text{g/L}$ ) 复合水凝胶循环使用 1~4 次培养的富硒植物及其植株高度、重量、硒含量的值。图 9a 为不同循环使用次数的复合水凝胶培育的绿豆芽苗菜，由图中可以看出，循环使用后的硒-琼脂糖水凝胶仍可支撑植物生长，不同循环使用次数的复合水凝胶培育的绿豆芽苗菜，在培育的第七天，对植株高度、植株重量以及硒含量进行测定，结果如图 9b、9c 所示，各参数的含量并无明显变化，这是由于植物对于水凝胶中的硒元素吸收有限，循环多次使用后的水凝胶中的含硒量仍满足植物富硒的需求，通过水凝胶的循环使用可以实现水凝胶中硒元素的高效利用。

综上所述，通过硒-水溶性高分子多糖水凝胶培育的绿豆芽苗菜，可得到富

硒绿豆芽苗菜，植物对硒的吸收与硒化合物种类以及浓度有关，其中绿豆芽苗菜对于水凝胶中硒化卡拉胶以及亚硒酸钠形式的硒的吸收要优于酵母硒；此外，本发明的硒-水溶性高分子多糖水凝胶可通过高温溶解、降温凝固成型的方式进行循环使用，循环使用 4 次的复合水凝胶仍可支撑植物生长，实现植物富硒。

- 5        以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例，本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换，均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。

# 权 利 要 求 书

1. 一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：  
骤：

步骤（1）：将水溶性高分子多糖及含硒化合物加入水中，加热搅拌溶解，  
5 得到混合溶液；

步骤（2）：将混合溶液静置冷却成型，得到硒-水溶性高分子多糖水凝胶。

2. 根据权利要求 1 所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，其特征在于，所述水溶性高分子多糖为琼脂糖、卡拉胶、明胶、魔芋胶、刺槐豆胶中的一种或多种；所述水溶性高分子多糖与水的质量比为 1~10:100。

10 3. 根据权利要求 1 所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，其特征在于，所述含硒化合物为硒化卡拉胶、亚硒酸钠和酵母硒中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，其特征在于，所述加热搅拌的温度为 80~100 °C；所述加热搅拌的时间为 0.5~1 h。

5. 根据权利要求 1 所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶的制备方法，其  
15 特征在于，所述冷却的时间为 12~24 h。

6. 一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶，其特征在于，由权利要求 1~5 任一项所述制备方法制备得到。

7. 权利要求 6 所述的一种硒-水溶性高分子多糖水凝胶在植物富硒方面的应用。

20 8. 根据权利要求 7 所述的应用，其特征在于，所述植物富硒的具体操作为：将植物种子撒播在硒-水溶性高分子多糖水凝胶的表面，在光照、恒温恒湿的条件下培养，获得富硒植物。

9. 根据权利要求 8 所述的应用, 其特征在于, 所述植物种子包括绿豆种子、油菜种子、豌豆种子中的一种或多种; 所述硒-水溶性高分子多糖水凝胶中的硒元素的浓度为 400~1600  $\mu\text{g/L}$ ; 所述光照为持续光照, 光照的强度为 800~4000 LX; 所述恒温的温度为 20~25  $^{\circ}\text{C}$ ; 所述恒湿的湿度为 70%~80%。

- 5      10. 根据权利要求 7 所述的应用, 其特征在于, 植物富硒培养结束后, 硒-水溶性高分子多糖水凝胶通过高温溶解、冷却重新形成一定形状的水凝胶, 以循环利用所述硒-水溶性高分子多糖水凝胶。

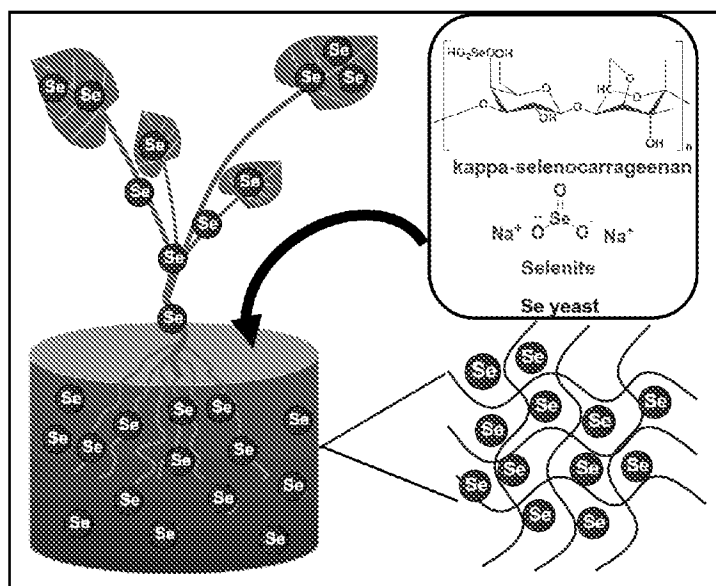


图 1

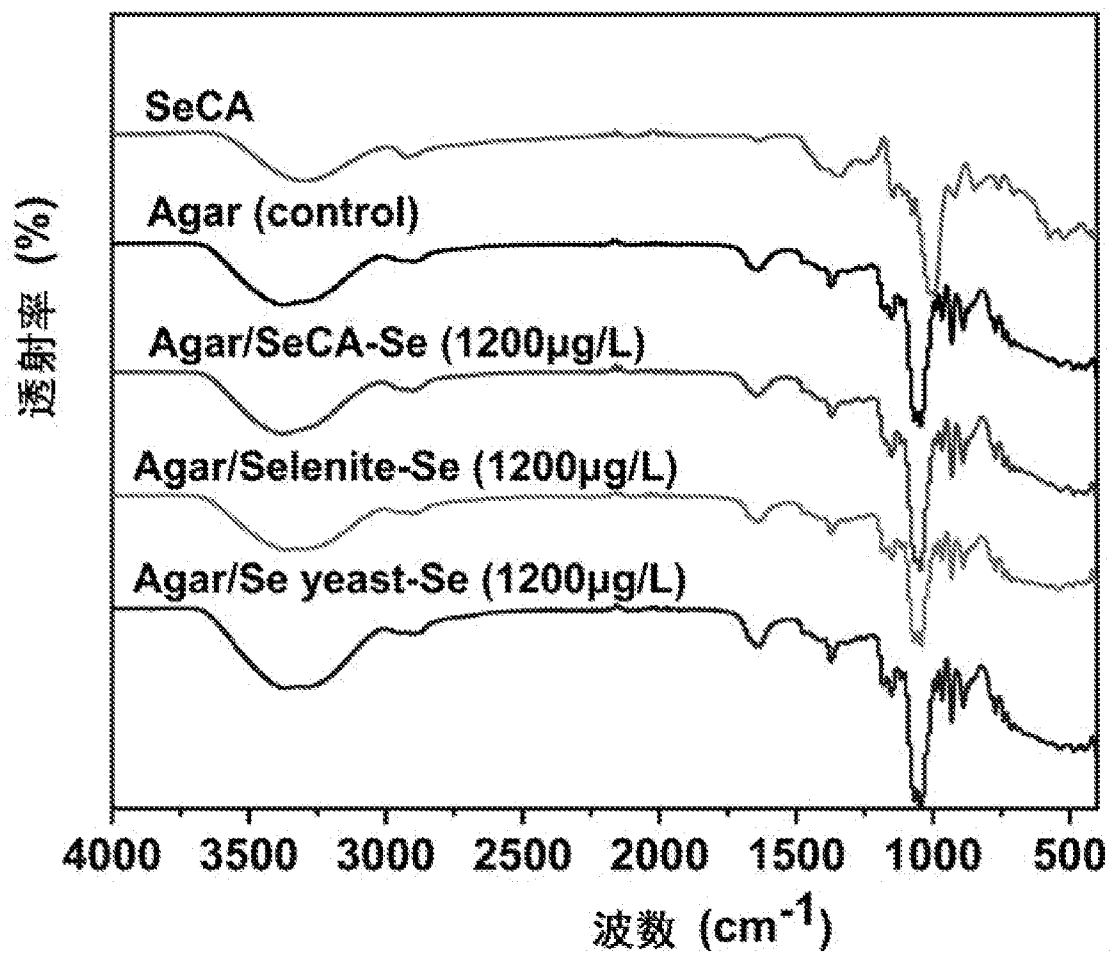


图 2

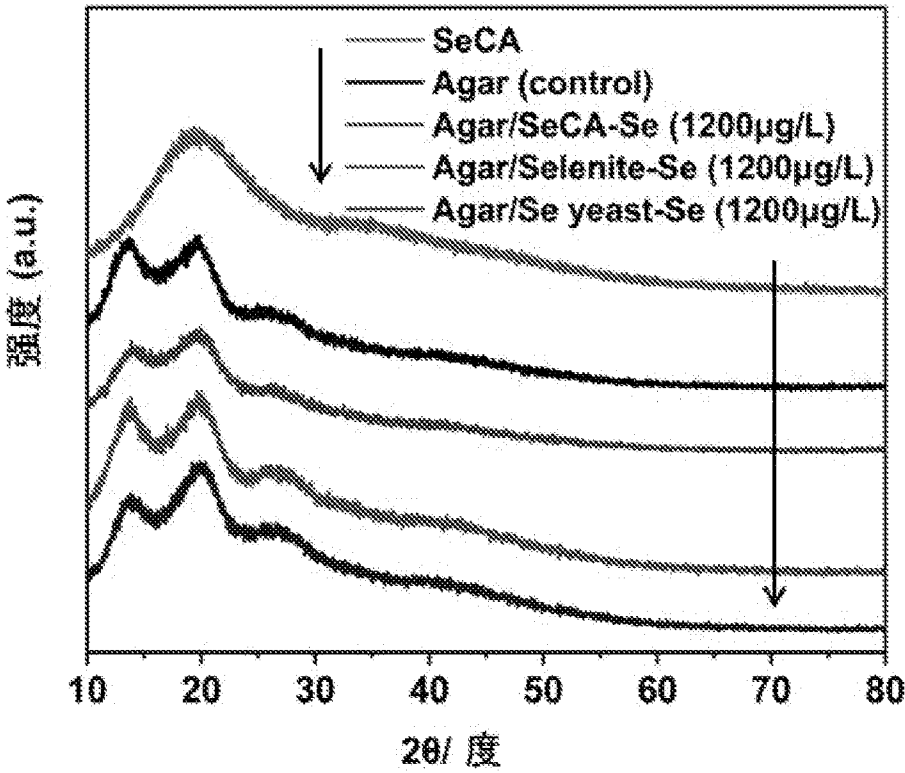


图 3

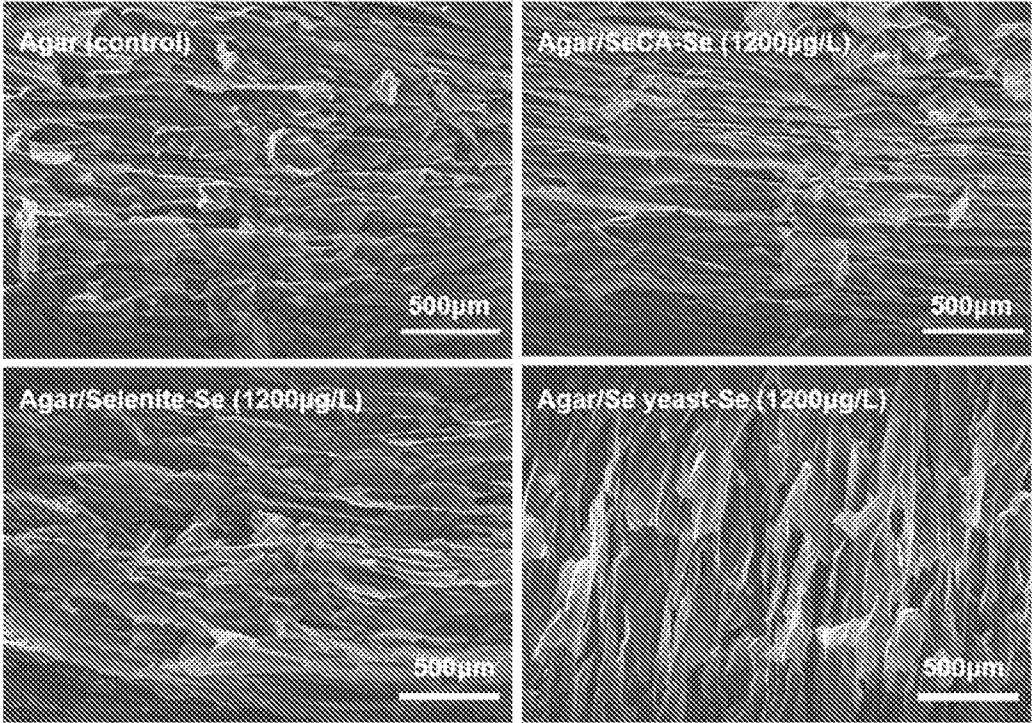


图 4

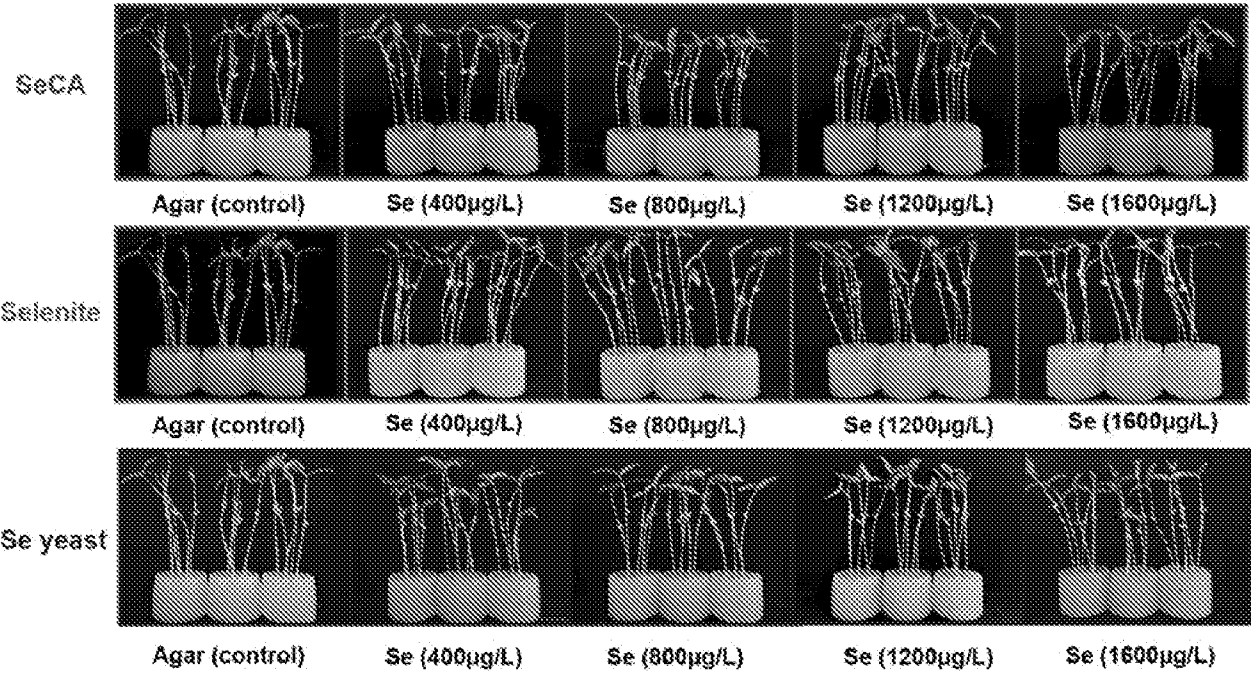


图 5

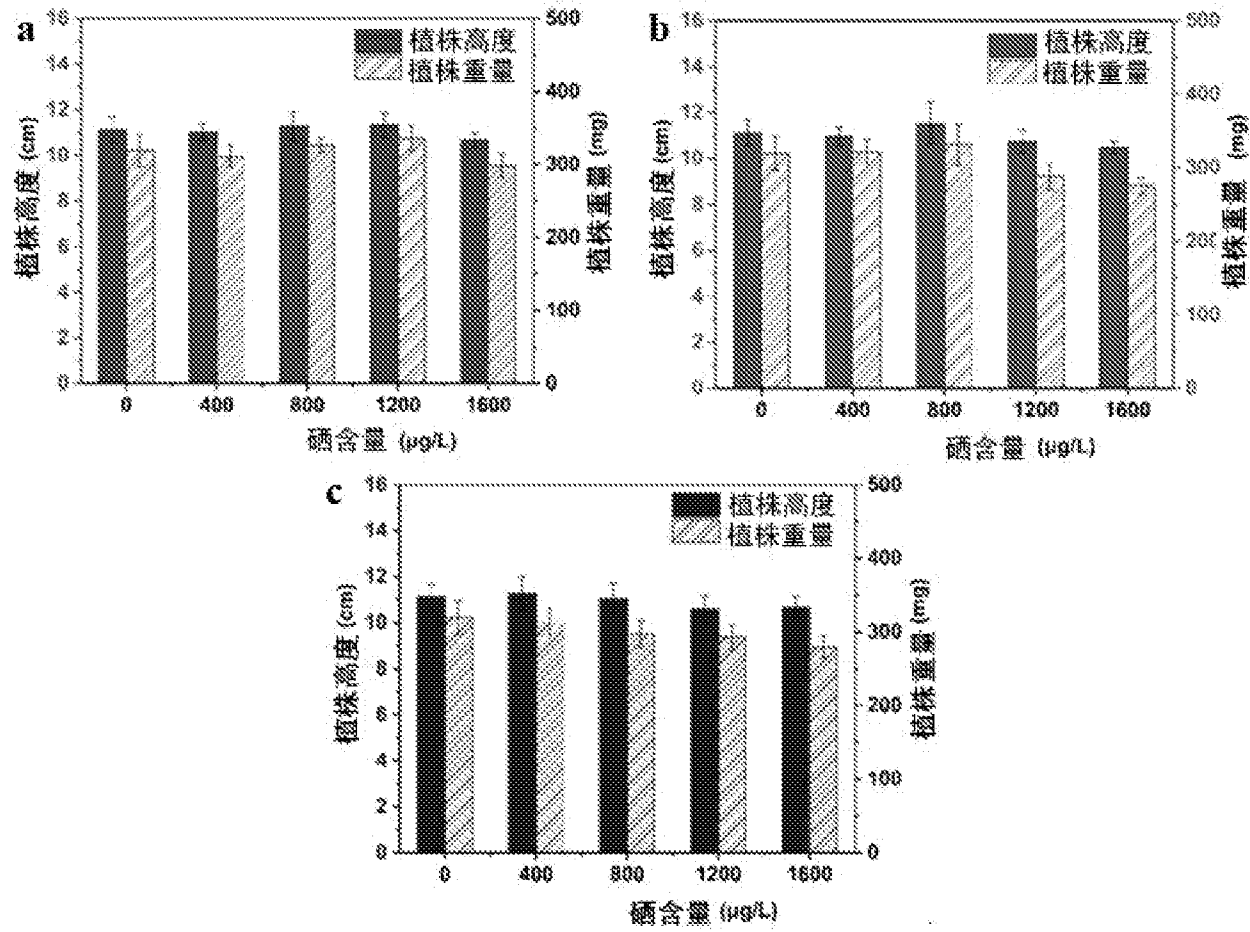


图 6

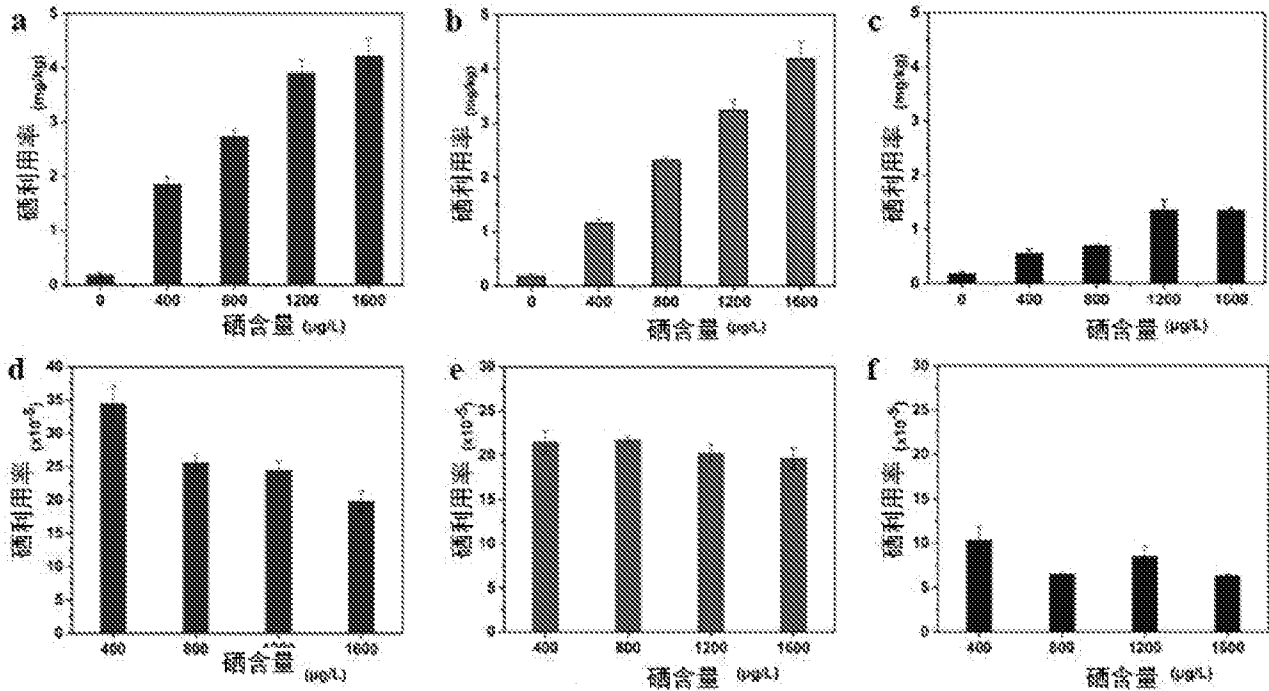


图 7

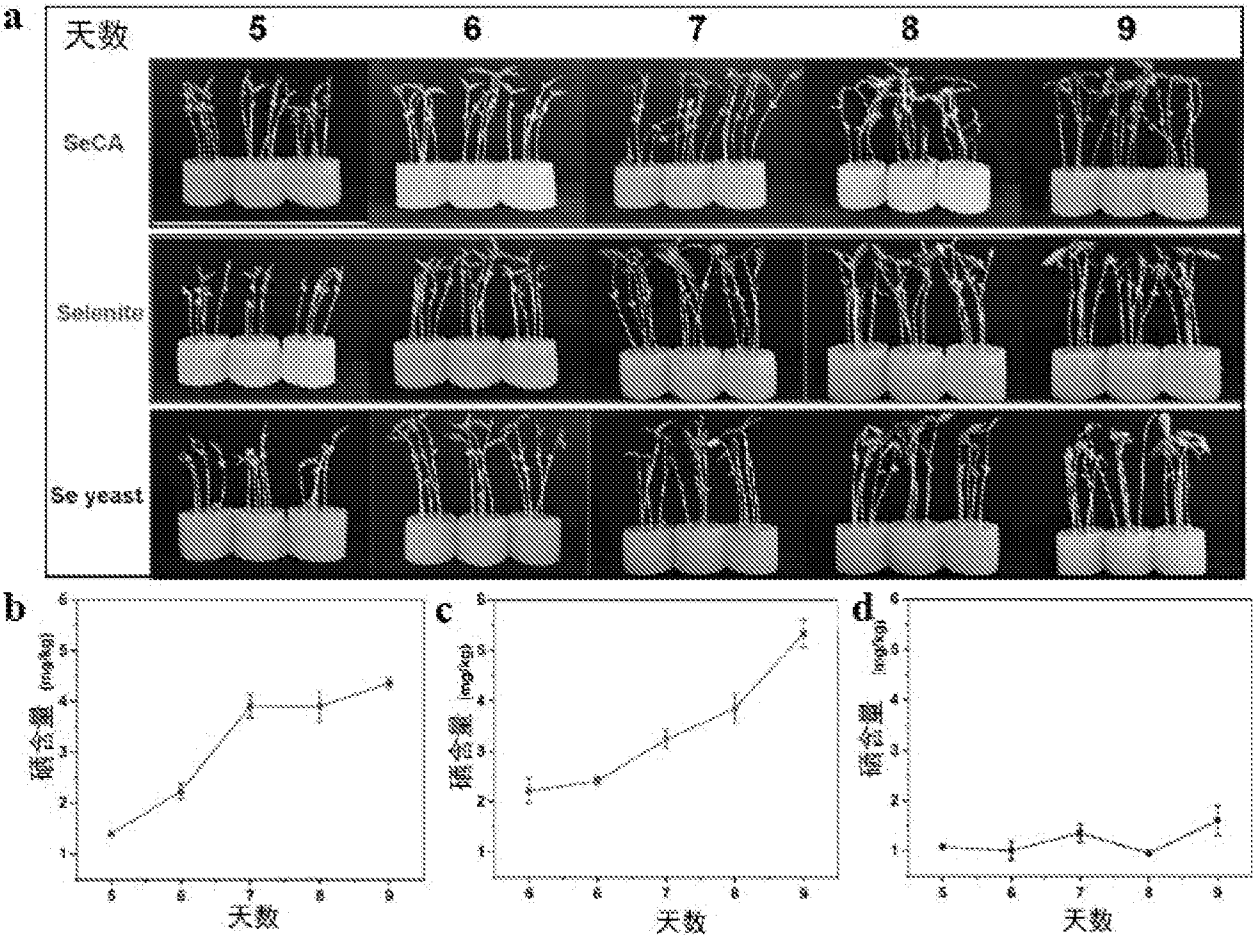


图 8

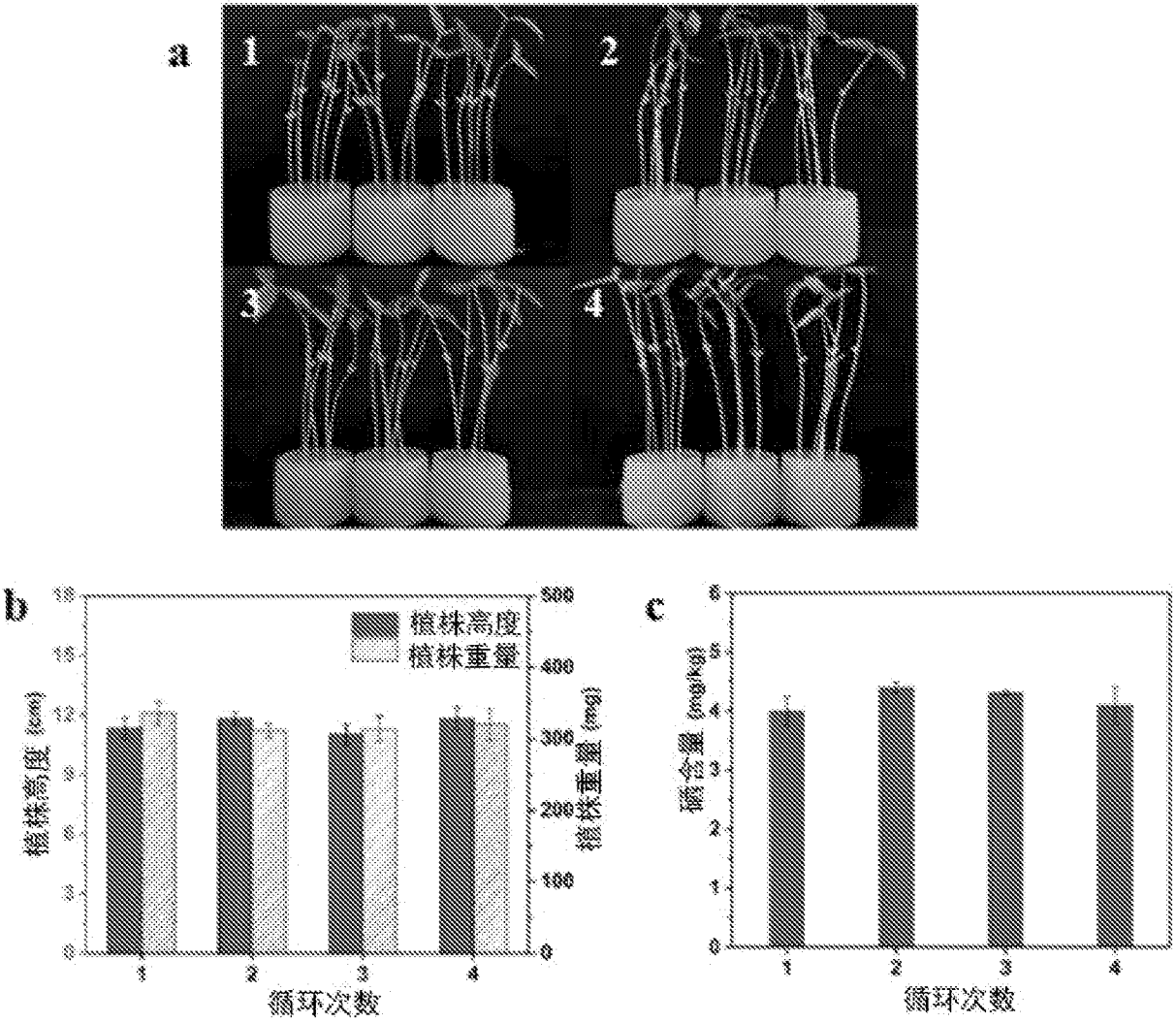


图 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/123186

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 3/075(2006.01)i; C08L 5/12(2006.01)i; C08L 5/00(2006.01)i; C08K 3/30(2006.01)i; A01G 24/30(2018.01)i; A01G 24/10(2018.01)i; A01G 31/00(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)

C08J3;C08L5;C08K3;A01G24;A01G31

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)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Science: 多糖, 水凝胶, 硒, 植物, 种植, 栽培, 培养, polysaccharide, gel, hydrogel, selenium, plant, cultivation

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 106174587 A (THIRD INSTITUTE OF OCEANOGRAPHY, STATE OCEANIC ADMINISTRATION) 07 December 2016 (2016-12-07)<br>description, paragraph 0024, paragraphs 0034-0035, and embodiment 3                                                                             | 1-6                   |
| A         | LU, Cao et al. "Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth"<br><i>International Journal of Biological Macromolecules</i> ,<br>No. 177, 19 February 2021 (2021-02-19),<br>ISSN: 0141-8130,<br>383-391 | 7-10                  |
| A         | US 2014113821 A1 (GU FRANK et al.) 24 April 2014 (2014-04-24)<br>entire description                                                                                                                                                                             | 1-10                  |
| A         | CN 107915850 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 17 April 2018 (2018-04-17)<br>entire description                                                                                                                                                                            | 1-10                  |
| A         | CN 106613852 A (GUANGZHOU JUCHAN MODERN AGRICULTURE RES INST CO., LTD.) 10 May 2017 (2017-05-10)<br>entire description                                                                                                                                          | 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

08 April 2022

Date of mailing of the international search report

27 April 2022

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.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2021/123186**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2005096803 A1 (PARK GI-HO) 20 October 2005 (2005-10-20)<br>entire description   | 1-10                  |
| <hr/>     |                                                                                    |                       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/123186**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|----------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 106174587  | A  | 07 December 2016                     | None                    |                |    |                                      |
| US                                        | 2014113821 | A1 | 24 April 2014                        | CN                      | 104039871      | A  | 10 September 2014                    |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2714777        | A1 | 09 April 2014                        |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2837753        | A1 | 06 December 2012                     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2012162840     | A1 | 06 December 2012                     |
|                                           |            |    |                                      | IN                      | 10813DELNP2013 | A  | 26 December 2014                     |
| CN                                        | 107915850  | A  | 17 April 2018                        | None                    |                |    |                                      |
| CN                                        | 106613852  | A  | 10 May 2017                          | None                    |                |    |                                      |
| WO                                        | 2005096803 | A1 | 20 October 2005                      | KR                      | 100444653      | B1 | 21 August 2004                       |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/123186

## A. 主题的分类

C08J 3/075(2006.01)i; C08L 5/12(2006.01)i; C08L 5/00(2006.01)i; C08K 3/30(2006.01)i; A01G 24/30(2018.01)i; A01G 24/10(2018.01)i; A01G 31/00(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)

C08J3;C08L5;C08K3;A01G24;A01G31

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))

数据库: CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI, ISI Web of Science 关键词: 多糖, 水凝胶, 硒, 植物, 种植, 栽培, 培养, polysaccharide, gel, hydrogel, selenium, plant, cultivation

## 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 |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | CN 106174587 A (国家海洋局第三海洋研究所) 2016年12月7日 (2016 - 12 - 07)<br>说明书第0024段, 第0034-0035段实施例3                                                                                                                                                       | 1-6     |
| A    | CAO LU等. "Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth"<br>International Journal of Biological Macromolecules,<br>第177期, 2021年2月19日 (2021 - 02 - 19),<br>ISSN: 0141-8130,<br>383-391 | 7-10    |
| A    | US 2014113821 A1 (GU FRANK等) 2014年4月24日 (2014 - 04 - 24)<br>说明书全文                                                                                                                                                                             | 1-10    |
| A    | CN 107915850 A (苏州大学) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17)<br>说明书全文                                                                                                                                                                                    | 1-10    |
| A    | CN 106613852 A (广州聚禅现代农业研究院有限公司) 2017年5月10日 (2017 - 05 - 10)<br>说明书全文                                                                                                                                                                         | 1-10    |
| A    | W0 2005096803 A1 (PARK GI-HO) 2005年10月20日 (2005 - 10 - 20)<br>说明书全文                                                                                                                                                                           | 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

2022年4月8日

国际检索报告邮寄日期

2022年4月27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

受权官员

郑君

电话号码 86-(10)-53962182

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/123186

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)               |
|-------------|------------|----|----------------|------|------------------------------|
| CN          | 106174587  | A  | 2016年12月7日     | 无    |                              |
| US          | 2014113821 | A1 | 2014年4月24日     | CN   | 104039871 A 2014年9月10日       |
|             |            |    |                | EP   | 2714777 A1 2014年4月9日         |
|             |            |    |                | CA   | 2837753 A1 2012年12月6日        |
|             |            |    |                | WO   | 2012162840 A1 2012年12月6日     |
|             |            |    |                | IN   | 10813DELNP2013 A 2014年12月26日 |
| CN          | 107915850  | A  | 2018年4月17日     | 无    |                              |
| CN          | 106613852  | A  | 2017年5月10日     | 无    |                              |
| WO          | 2005096803 | A1 | 2005年10月20日    | KR   | 100444653 B1 2004年8月21日      |