

石灰性土壤小麦籽粒锌硒生物强化理论与技术 与推广面临的挑战

田霄鸿^{1,2*}, 李雅菲¹

(1 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2 农业农村部西北旱地农业绿色低碳
重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 锌与硒是人类生命活动必需的两种微量元素, 摄入不足会引发多种疾病。我国小麦主产区恰好处于锌硒缺乏或潜在缺乏的石灰性土壤地带, 籽粒中锌硒含量难以达到人体需求标准, 导致缺锌缺硒人口数量庞大, 已成为我国严重的公共营养与健康问题。本文综述了小麦籽粒锌硒农艺生物强化措施, 强化籽粒中锌硒的分布、安全形态、生物可给性及叶面喷施的应用现状。国内外研究大多认为, 在极缺锌土壤上采用土施或土施与叶面喷施锌肥结合的方式是最有效的小麦锌强化策略; 而最新研究表明, 在我国潜在缺锌的石灰性土壤上, 叶面喷施硫酸锌的强化效果远优于土施, 在小麦灌浆前期喷施 2~3 次 0.3%~0.4% 的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (喷锌总量约 2.5 kg/hm²) 并添加表面活性剂, 可以实现籽粒锌含量达 40~60 mg/kg 的富锌目标。小麦籽粒中锌含量由外到内逐渐降低, 人体摄入最多的中心胚乳部分锌含量最低, 故需更为关注胚乳中锌含量及生物有效性, 制定胚乳富锌标准。此外, 食物中无机态元素毒性较大, 生物有效性低, 吸收利用效果不理想, 而有机态对人体更为安全有效, 因此还需明晰强化小麦籽粒中是否将外源无机 Zn 转化为有机态储存。小麦硒生物强化通过土施或叶面喷施亚硒酸盐或硒酸盐均能实现, 由于土施硒肥易受土壤 pH、有机质等因素影响, 硒肥利用率低, 因此, 通行的硒强化措施是在小麦灌浆前期, 喷施 20~30 g/hm² 的亚硒酸钠或硒酸钠, 能够实现籽粒硒含量达 0.25~0.30 mg/kg 的富硒目标。与锌不同, 硒在籽粒中分布相对均匀, 胚乳中硒占全粒总硒的 96.2%~97.4%。同时硒强化小麦籽粒中对人体安全的有机硒占总硒的 80% 以上, 且不同有机硒在人体中的作用不同。虽然叶面单独喷锌或硒的理论技术体系完善且实际强化效果良好, 但其经济效益没有充分体现, 影响了该技术的应用推广。近年来, 将叶面喷施锌硒与“一喷三防”农艺措施相结合的研究不断增多, 与小麦实际生产形成有效对接, 为小麦锌硒强化提供了可行途径。然而, 锌硒与不同农药及多种微量元素共同喷施时多种物质之间的互作效应, 叶面喷施进行锌硒生物强化及籽粒锌硒储存的生理及分子机制还未明晰, 值得进一步探讨。

关键词: 小麦籽粒; 锌; 硒; 农艺生物强化; 形态; 叶面喷施; “一喷三防”

Theory and technology of zinc and selenium biofortification of wheat grain on calcareous soil and the challenges for extension

TIAN Xiao-hong^{1,2*}, LI Ya-fei¹

(1 College of Natural Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;
2 Key Laboratory of Low-carbon Green Agriculture in Northwestern China, Ministry of Agriculture and
Rural Affairs, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Zinc and selenium are two essential trace elements for human, insufficient intake can cause some health problems in the human body. Wheat are important source of zinc and selenium for a large population of northern China, however, the main wheat production areas are located in calcareous soils with zinc and selenium deficiency or potential deficiency, resulting in relatively low Zn and Se contents in wheat grains and malnutrition of Zn and Se more often happened in people of the region. This paper reviews the agronomic biofortification measures of Zn

收稿日期: 2024-05-13 接受日期: 2024-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32372823, 31672233, 41371288)。

联系方式: * 通信作者 田霄鸿 E-mail: txhong@nwfau.edu.cn

and Se in wheat grains, the distribution of Zn and Se in grains, the existing forms and bioavailability, and the application status of biofortification measurements. Soil application alone or combined with foliar spraying of zinc fertilizer are thought reasonable measurements for wheat zinc enhancement in extremely zinc-deficient soils, while on the potentially Zn-deficient calcareous soils in northern China, foliar spraying is found more efficient. In detail, two or three foliar applications of 0.3%–0.4% $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, equaling a total amount of about 2.5 kg/hm^2 , and containing surfactants in it, at the early stage of grain filling, could achieve the general zinc enrichment goal of Zn 40–60 mg/kg in wheat grains. Zn concentration decreases from outside to inside of grains, and the content of central endosperm which is more closely related to human intake is the lowest. Therefore, more attention should be paid to the concentration and bioavailability of zinc enriched in endosperm, and the standard for zinc enrichment in endosperm should be established. Moreover, the inorganic elements in food are highly toxic, with low bioavailability and unsatisfactory absorption and utilization. However, only organic elements are more safe and effective for humans. Therefore, it is necessary to clarify whether exogenous inorganic Zn is converted into organic storage in enrichment wheat grains. Se biofortification of wheat is often achieved through soil or foliar application of selenite or selenate. As soil application is low and unstable in Se use efficiency due to the varied soil pH, organic matter, and other influence factors, foliar application is recommended. The common foliar application method is spraying 20–30 g/hm² sodium selenite or sodium selenate at the early stage of grain filling, which could achieve the general selenium enrichment goal of Se 0.25–0.30 mg/kg in wheat grains. Unlike Zn, Se is relatively evenly distributed in the grains, and the Se content in the endosperm accounts for 96.2% to 97.4% of the total Se in whole grains. At the same time, the organic Se safe for the human body accounted for more than 80% of the total Se, and different organic Se forms serve different roles on humans. Although the theoretical and technical system of spraying zinc or selenium alone on the blade surface is perfect and the practical strengthening effect is good, its economic benefits are not fully reflected, which affects the application and popularization of this technology. Recently, more researchers have committed to the combined foliar application of Zn and Se with the agronomic measures of “one spraying and three preventions” increasing, which has formed an effective connection with the actual production of wheat, and provides an application technology for wheat zinc and selenium enrichment. However, the interaction between zinc and selenium different pesticides, and various trace elements when sprayed together, and the physiological and molecular mechanisms of zinc and selenium biofortification and grain zinc and selenium storage by foliar spraying are still unclear and worthy of further discussion.

Key words: wheat grain; zinc; selenium; agronomic biofortification; speciation; foliar application; one spraying and three preventions

锌 (Zn) 是植物生长发育必需的微量营养元素, 是生物体内含量仅次于铁的第二丰富的过渡金属元素。已证实 Zn 在生理代谢、激素调节和膜系统结构与功能等方面起着重要作用, 与植物的光合作用、呼吸作用和碳水化合物合成密切相关: 一是, 调节植物光合作用并参与叶绿体合成; 二是, 既是高等植物酶促反应过程中酶的金属组分之一, 又是酶结构功能和调节过程中的辅助因子之一, 是蛋白质合成、核酸合成、激素代谢、光合作用及呼吸作用等过程中不可缺少的元素; 三是, 可提高作物的抗病、抗旱和抗热性; 四是, 有利于提高土壤中细菌和真菌多样性^[1-3]。缺 Zn 会引起叶绿体合成障碍, 碳酸酐

酶活性减弱, 光合速率降低, 酸性氨基酸积累而抑制蛋白质合成, 各种生理代谢活动受到阻碍, 抑制植株生长发育最终造成农作物产量降低^[4]。

硒 (Se) 也是植物生长中重要的微量元素。Se 具有多方面的作用: 一是, Se 通过提高 GSH-Px 活性来提升高等植物抗氧化性, 对植物在低温、干旱、高辐射等逆境中形成的脂质过氧化物、活性氧等自由基进行清除, 从而提高植物在环境胁迫中的抗性表现, 保证作物正常生长; 二是, 适量的 Se 能够对植物新陈代谢起积极作用, 促进植物叶绿素合成, 提高糖类与淀粉的积累, 提高作物品质与产量; 三是, Se 能够提高光合效率, 促进抗氧化物的生成, 抑制

脂质过氧化反应; 四是, Se 在作物蛋白质代谢中起重要作用, 是 tRNA 核糖核酸链的必需组成成分, 在蛋白质的合成过程中转运氨基酸^[5-6]。

Zn 与 Se 是人类生命活动必需的两种微量元素。Zn 在人体内参与 200 多种酶和蛋白质的组成, 在生物系统中, 是唯一存在于所有六类酶(氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶和连接酶)中的一种金属元素, 原核蛋白质组中 5%~6% 和真核蛋白质组中 9% 左右为 Zn 结合蛋白, Zn 摄入不足会导致智力下降、生长发育停滞和免疫功能受损等严重人类健康问题^[7-9]。Se 是谷胱甘肽过氧化物酶(GPX)、碘化甲腺氨酸脱碘酶系(ID)、硫氧还蛋白(Trx)等抗氧化酶的必要组成成分^[7], Se 具有增强机体免疫力、防止糖尿病、抑制和预防癌症的生理功能, 缺 Se 会引起克山病、大骨节病、肝脏疾病、心脑血管病、某些癌症等疾病^[10-12]。微量元素缺乏是威胁人类健康的隐形杀手, 全球至少 25% 人口的健康受缺 Zn 困扰, 几乎 82% 的孕妇 Zn 摄入不足; 15% 的人口缺 Se, 80% 的人口每日摄入 Se 未达世界卫生组织(WHO)推荐量; 我国缺 Zn、Se 的人口数量庞大, 已成为严重的公共营养与健康问题^[6, 13-16]。缺 Zn 缺 Se 人群大都以 Zn、Se 含量和人体利用率较低的谷物籽粒为主食, 在地域分布上与缺乏或潜在缺乏 Zn、Se 的土壤区高度重叠, 突出了农业、粮食作物和人类健康之间的核心联系^[17-20]。在我国, 小麦及其制品既是庞大人群的热量、蛋白质和 Zn、Se 等矿质元素的重要来源, 更是低收入人群人体 Zn、Se 的主要来源, 因小麦主产区恰好处于北方缺 Zn、Se 或潜在缺 Zn、Se 的石灰性土壤地带, 故小麦籽粒 Zn、Se 含量偏低与人体缺 Zn、Se 引起的健康问题之间存在密切关系^[13, 21-23]。据预测, 随着全球变暖大背景下大气 CO₂ 浓度不断上升, 未来小麦等 C₃ 作物籽粒 Zn 含量将会更低^[24]。因此, 探索提高小麦籽粒 Zn、Se 含量至预期强化目标及人体利用率途径并揭示其科学机制, 是当前国际上多学科共同攻关的热点科学问题, 对于改善人体健康水平意义重大^[25-28]。

目前, 采取生物强化措施可快速有效地提高作物可食用部分 Zn、Se 含量达到富集目标, 叶面喷施 Zn、Se 后籽粒富集 Zn、Se 效果优于土施, 已成为防止人体缺乏 Zn、Se 的可持续方式^[11, 29]。迄今, Zn、Se 单独生物强化已有较深入的研究, 但因获得的经济效益有限而难以推广应用, 而为了实现农艺措施轻简化, “一喷三防”措施已将微肥纳入喷施液中, 进行多方面综合防治^[6, 29-30]。因此, 本文基于前期研

究综述了小麦 Zn、Se 生物强化理论的研究及生物强化小麦籽粒中 Zn、Se 的分布、安全形态和人体生物可给性, 以及与实际应用技术的对接。综述内容可为我国小麦主产区籽粒胚乳锌硒强化、构建农作物锌硒强化理论、保证食品安全和改善人体健康提供理论依据及技术支撑。

1 锌生物强化及强化小麦籽粒中锌的分布、形态及生物有效性

1.1 我国小麦锌含量现状及锌生物强化方式

全球现代六倍体小麦籽粒中 Zn 含量一般仅为 20~35 mg/kg, 我国小麦主产区籽粒 Zn 含量平均为 31.4 mg/kg, 为了保证以小麦为主食人群的 Zn 营养需求, 国际上普遍把小麦籽粒 Zn 含量达到 40~60 mg/kg 作为小麦籽粒 Zn 强化的目标值, 两者尚有较大差距^[18-19, 29]。

一般情况下, 小麦籽粒累积的 Zn 主要来自土壤^[31-32], 我国小麦主产区多位于潜在缺 Zn(DTPA-Zn 为 0.5~1.0 mg/kg) 的石灰性土壤上, 少量为缺 Zn 或极缺 Zn 土壤, 种植的小麦品种主要为面包型硬粒小麦, 其利用土壤有效 Zn 的能力强于常规小麦品种, 虽然小麦生产中较少施用 Zn 肥, 缺 Zn 引起小麦产量降低的情况不多见, 但仅依靠土壤供应很难实现锌的强化目标^[29]。

改善人体营养元素缺乏的途径主要包括营养补充剂、饮食多样化、食品强化和生物强化^[33], 其中生物强化被认为是目前最有效且可持续的方法。生物强化分为农艺生物强化和遗传生物强化, 农艺生物强化即通过作物改良和施肥来增加作物可食用部分如小麦籽粒营养元素含量, 进而达到改善作物品质及提高人类营养健康水平的措施; 遗传生物强化通过基因工程培育吸收富集 Zn 能力强的品种来实现。由于基因工程和育种成本高, 周期长, 新品种受环境条件的限制还可能无法充分显示其遗传性状, 因此施用微量元素肥料是国际主流的快速有效的营养元素强化措施^[18, 34-35]。

在严重缺锌土壤区, 土施 Zn 肥可使小麦产量和籽粒 Zn 含量成倍增加, 而叶面喷 Zn 效果有限^[36-38], 因为严重缺 Zn 土壤采用叶面喷施无法满足小麦幼苗期的 Zn 营养, 小麦幼苗生长发育严重受阻, 成熟后籽粒 Zn 含量一般低于 10 mg/kg。在严重缺 Zn 土壤上单独进行土施 Zn 肥, 籽粒 Zn 含量提高数倍后也仅与潜在缺 Zn 土壤不施 Zn 时的含量相当, 增加 Zn

肥用量也难以达到小麦籽粒 Zn 强化目标^[39-42], 采用 Zn 肥土施与叶面喷施相结合的方式可以更有效地实现小麦籽粒锌的强化。

在缺 Zn 或潜在缺 Zn 土壤区土施 Zn 肥, 多数情况下无明显增产和籽粒 Zn 强化效果, 因为 Zn 易受土壤 pH、CaCO₃ 和有机质等因素的影响, 发生吸附、络合及沉淀作用, 而且根系吸收的 Zn 在植物体内长距离运往地上部过程中也存在多重障碍^[11, 29, 43]。因此, 小麦 Zn 肥土施利用率极低, 且 Zn 肥利用率随施 Zn 量的增加而降低。用等量的 DTPA-Zn 替代 ZnSO₄·7H₂O (施用量 15~30 kg/hm²) 可使土壤有效锌含量提高 2~3 倍, 但籽粒 Zn 含量增幅不到 20%, Zn 肥利用率极少超过 0.5%^[44]。叶面喷 Zn 的增产效果虽不明显, 但籽粒 Zn 强化效果显著, 尤其采取最佳喷施技术: 在小麦灌浆前期喷施浓度 0.3%~0.4% 的 ZnSO₄·7H₂O, 连续喷施 2~3 次, 间隔 7 天, 喷 Zn 总量达到 2.5 kg/hm² 左右, 并添加 0.02% Tween 20 作为表面活性剂, 小麦籽粒 Zn 强化的效果最为明显, 比不喷 Zn 的籽粒 Zn 含量 (20~30 mg/kg) 提高 55%~80% 甚至 1 倍以上, 达到 40~60 mg/kg 的小麦籽粒 Zn 强化目标^[30, 39, 45-46]。其原因在于小麦生长后期进行根外喷施 Zn 肥具有明显的优势: 一是, 因为小麦正常生长和强化所需 Zn 量少, 叶面喷施 Zn 的吸收障碍小, 少量喷施 Zn 肥即可满足小麦籽粒强化所需 Zn 量^[5, 32, 47]; 二是, 因为喷施条件下向籽粒运输的途径较短, 不论 Zn 被喷洒在茎部、叶鞘、叶片还是穗部, Zn 只需从角质层微细孔道进入植株内部, 从木质部交换至韧皮部再进入籽粒即可, 而 Zn 在韧皮部的移动速度很快, 不存在明显障碍因子^[25]。因此, 在缺 Zn 或潜在缺 Zn 土壤上进行叶面喷 Zn 是实现小麦籽粒 Zn 强化的最有效手段^[47-49]。

1.2 锌强化小麦籽粒中锌的分布

小麦籽粒从外层到内层依次为果皮、种皮、珠心层、糊粉层和淀粉胚乳, 胚位于小麦籽粒的背侧, 珠心层位于糊粉层和种皮之间, 糊粉层由活的内含液泡的立方细胞组成, 占小麦籽粒的 5%~8%, 成熟淀粉胚乳占小麦籽粒重量的 80%~85%, 是人类食物的主要来源^[29, 50], 因此小麦胚乳中 Zn 含量与人体摄入量之间的关系比全粒更为密切, 胚乳富集 Zn 的生物强化技术也更有实际意义^[15, 51-52]。

通过 X 射线荧光显微镜发现, Zn 在小麦籽粒中的运输路径为维管束—胚乳腔—糊粉层^[53], 大量的 Zn 积累在籽粒中腹沟维管束和糊粉层, 从这两处向

胚乳转运是 Zn 向胚乳转运的瓶颈^[54-56]。通过 LA-ICP-MS、同步加速器 μ -XRF 等可视化技术研究也发现, 小麦籽粒中 Zn 的分布并不均匀, 籽粒由外到内 Zn 含量逐渐降低, Zn 主要被包裹在具有坚韧细胞壁的糊粉层细胞和褶皱组织中, 中心胚乳中 Zn 含量最低^[57-60], 生物强化后小麦籽粒糊粉层中 Zn 含量可达 80~100 mg/kg, 但淀粉胚乳中 Zn 含量仅为 15~20 mg/kg^[45-46]。由于小麦磨粉加工过程中构成籽粒外层的糊粉层和胚主要进入麸皮, 而含有大量淀粉和蛋白质的胚乳部分被取出制成面粉, 磨粉过程 Zn 损失量通常高达 30%~40%^[51, 57, 61]。

1.3 锌强化小麦籽粒中锌的安全形态

从食品营养学角度出发, 食物中无机态元素不易被人体消化吸收, 摄入过量会产生毒性, 而有机态元素毒性低、吸收好、生物利用率高对人体更为安全有效^[62]。

小麦可将外源喷施的无机 Zn 转化为有机 Zn 储存在籽粒中, 在小麦籽粒中 Zn 主要与低分子量的金属螯合物及金属结合蛋白结合, 糊粉层中 Zn 与磷 (P) 共位, 即主要与植酸结合; 胚乳中 Zn 与硫 (S) 共位, 即与含 S 蛋白质结合^[19, 57, 63]。研究表明, 小麦籽粒中 Zn 含量与占蛋白总量 70% 的储藏蛋白 (包括醇溶蛋白和谷蛋白) 含量密切相关, Zn 在中心胚乳比亚糊粉层中累积更多, 表明 Zn 主要与高分子量谷蛋白亚基 (HMW-GS) 和 γ -醇溶蛋白结合, 而非与低分子量谷蛋白亚基 (LMW-GS) 及 α -和 ω -醇溶蛋白结合^[57]。Zn、N 与 S 富集的协同作用表明某些含 S、富含半胱氨酸的小分子量蛋白对胚乳中 Zn 的储存非常重要, 蛋白组学分析发现, 喷 Zn 后小麦籽粒中的一部分蛋白已证实是含 Zn、调节 Zn、响应 Zn 的蛋白质^[7, 57]。最典型的 3 种 Zn 结合蛋白, 一是乙二醛酶 (glyoxalase II), 是富含半胱氨酸的小分子量 Zn 结合酶, 对毒性代谢物甲基乙二醛具有解毒作用^[64]; 二是蛋白质二硫键异构酶 (PDI), 可催化蛋白内或蛋白间二硫键的形成、断裂和重排^[65]; 三是球蛋白 3 储存蛋白, 属于植物中功能最多多样化的 Cupin 1 超家族, 能够增强植物的生长发育和抗逆能力^[66]。此外, 富含半胱氨酸的谷氧还蛋白、半胱氨酸-1 过氧化物酶、硫氧还蛋白也参与了 Zn 和 S 相关氧化还原过程, 烯醇酶、几丁质酶、Cu/Zn 超氧化物歧化酶等也具有与 Zn 结合的能力^[7, 56-57]。也就是说, 在小麦胚乳中, 上述蛋白特别是储藏蛋白、富含半胱氨酸的蛋白质与 Zn 的储存关系密切, 配合喷施后籽粒灌浆过程中,

这些蛋白质可能是胚乳中潜在的 Zn 储存库, 储存库大小可能会影响 Zn 的累积, 也决定了富集的 Zn 形态是否为与蛋白质结合的有机态。

1.4 强化小麦籽粒中锌的生物有效性

与小麦籽粒 Zn 含量同等重要的是籽粒 Zn 的生物有效性, 是反映 Zn 营养品质的重要指标。但 Zn 的生物有效性除了受 Zn 含量本身的影响外还与其它因素有关, 小麦籽粒中的抗营养因子如植酚类化合物可降低小麦籽粒 Zn 的生物有效性, 是影响人体 Zn 吸收的重要原因之一, 提高 Zn 的生物有效性可通过提高谷类食物中 Zn 的含量, 也可通过降低其植酸含量的方法。锌的人体利用率 (TAZ) 是通过面粉中 Zn 含量、植酸含量、成人每日面粉摄入量等因素来定量估计 Zn 的生物有效性^[67], 如果成人每天摄入 300 g 面粉则生理需 Zn 量为 3~4 mg/d^[17, 68-69]。在石灰性土壤上生长的小麦全粒和面粉中 TAZ 值约为 1 mg/d 左右, 叶面喷施 0.4% ZnSO₄·7H₂O 后小麦全粒和面粉中 TAZ 值可从 1 mg/d 左右分别提高至 1.5~2 和 2~2.5 mg/d^[45-46, 70]。因此, 小麦籽粒胚乳 Zn 强化标准不仅需要参考面粉中 Zn 含量, 同时还取决于人体从食物摄入的 Zn 总量和对 Zn 的吸收效率即锌的生物有效性。

2 小麦籽粒硒生物强化及强化籽粒中硒的分布、形态及生物可给性

2.1 我国小麦硒含量现状及硒生物强化方式

我国土壤 Se 含量变异较大, 小麦主产区多属于缺 Se 与潜在缺 Se 地区, 其籽粒 Se 含量变幅在 0.005~0.07 mg/kg, 而小麦籽粒 Se 强化目标值为 0.25~0.30 mg/kg, 两者也存在较大差距^[6, 71]。而通过施用 Se 肥能够快速实现小麦籽粒富 Se^[72-73]。

一般来说, 土施 Se 肥能够提高土壤中总 Se 和有效 Se 含量从而提高小麦籽粒 Se 含量, 小麦籽粒 Se 含量与外源 Se 浓度间呈线性正相关^[74-77]。对于两种价态的 Se 来说, 土施硒酸盐的富 Se 效果优于亚硒酸盐, 硒酸盐处理的小麦籽粒 Se 含量是对应亚硒酸盐处理的 10~25 倍多, 可能是因为亚硒酸盐更易被土壤有机质和矿物质吸附^[6, 75-76]。土施 Se 肥也具有残留效应, 可作为后续作物潜在的硒源^[75]。然而, 土施 Se 肥的肥料利用率较低, 土施 Na₂SeO₃ 时利用率仅为 0.3%^[6], 其次土施后 Se 肥较难在土壤中分布均匀进而会影响 Se 强化效果, 再者土施后 Se 的有效性会受多种因素的影响, 例如成土母质、土壤

pH、土壤有机质、土壤氧化还原状况和其它离子的相互作用等, 最后外源 Se 可能会通过吸附、络合、沉淀和反应等作用而残留在土壤中, Se 淋溶还会对环境造成潜在污染^[74-79]。

小麦叶面喷施 Se 肥对全粒和面粉中 Se 的富集效果优于土施^[80], 与土施相比, 叶面喷施的硒不会被土壤吸附、络合, 向籽粒的转运途径缩短, 从而提高了 Se 肥的农学效率^[6, 81]。当 Se 喷施总量介于 5~120 g/hm² 范围内时, 小麦籽粒 Se 浓度随喷亚硒酸盐或硒酸盐浓度的增加而提高, 且亚硒酸盐的 Se 强化效果优于硒酸盐, 因为亚硒酸盐能够直接转化为有机硒进入籽粒, 而叶片中的硒酸盐需要通过 ATP 硫解酶 (APS) 和 APS 还原酶 (APR) 转化为亚硒酸盐, 该过程是 Se 同化为有机化合物的限速步骤^[5, 81-83], 但也有研究表明, 喷施低浓度 Se 时硒酸盐的富 Se 效果更好^[75, 84-85]。在小麦抽穗期、灌浆初期和灌浆中期分别喷施浓度为 40 mg/L 的 Na₂SeO₃, 喷施量为 750 kg/hm² 时, 全粒 Se 含量分别为 0.26、0.31 和 0.23 mg/kg^[86-87]; 在开花前期和灌浆前期, 喷施浓度为 10 mg/L 总量 20 g/hm² Na₂SeO₃ 的籽粒中 Se 含量分别为 0.61 和 0.97 mg/kg^[88]; 在小麦孕穗和抽穗初期, 喷施浓度为 10 mg/L 总量 45 g/hm² Na₂SeO₃ 的小麦面粉 Se 含量能够达到 0.40 mg/kg^[84]。总体来说, 实现小麦籽粒 Se 强化的最佳喷施时期为小麦灌浆前期, 喷施量约为 20~30 g/hm², 但还需根据具体小麦品种、土壤状况和当地施肥条件进行调整^[10]。

2.2 硒强化小麦籽粒中硒的分布

与 Zn 不同, Se 在小麦籽粒内外层中的分布比其他矿质元素更均匀, 小麦籽粒中 Se 与硫 (S) 的分布相似, 两者具有相似的吸收和转运机制^[89], Se 含量的分布呈现胚>胚乳>种皮的规律, 虽然在胚中的含量最高但也仅为胚乳中 Se 含量的 1.5 倍, 同时由于胚乳占全粒比例最大, 胚乳中 Se 占全粒总 Se 的 96.2~97.4%^[71, 90]。因此, 在小麦磨粉加工过程中与 Zn 相比 Se 的损失量较低。

2.3 硒强化小麦籽粒中硒的安全形态

在进行生物强化时不仅需要籽粒 Se 含量达到强化目标, 仍需明确其储存形态对人体是否安全, 而有机 Se 不仅对人体更为安全有效, 且不同形态有机 Se 在人体中的作用不同^[91-92]。硒代蛋氨酸 (SeMet)、硒代甲基半胱氨酸 (MeSeCys) 等具有维持中枢神经、抗炎症、抗氧化和抗肿瘤的功能^[93]; MeSeCys 在胃癌、乳腺癌、肝癌等癌症的缓解和治疗方面取

得了很多进展^[94]；硒代半胱氨酸 (SeCys) 是第 21 种人体标准氨基酸^[95]。因此，调控 Se 强化小麦中不同形态 Se 占比对人体健康发展具有重要意义。

仅在极少数品种的小麦籽粒中存在微量无机态 Se (Se^{4+} 、 Se^{6+})，大部分 Se 以 SeMet、MeSeCys 和 SeCys 有机态存在，不论是土施还是喷施硒肥，籽粒中 Se 含量最多的形态均为 SeMet，可占总 Se 的 66.98%~94.52%，其次为 MeSeCys 和 SeCys^[5]；富硒小麦中由可溶蛋白 Se、可溶多糖 Se 及其他有机态 Se 组成的有机 Se 占总 Se 的 83%，其中可溶蛋白 Se 占总 Se 的 43%^[94,96]。在小麦胚乳中，Se 的储存与蛋白质密切相关，配合喷施后籽粒灌浆过程中，胚乳中这些蛋白质可能是潜在的 Se 储存库，也决定了富集的 Se 形态^[97]。

2.4 硒强化小麦籽粒中硒的生物可给性

生物可给性指食物被人体的消化系统摄入后，人体胃肠系统所溶解的物质占的比例，即潜在的能够被人体吸收及利用的部分，这是评估生物有效性的第一步，与人类的健康息息相关^[98-99]。目前，一种常用的研究食物中生物可给性的评价方法包括体内试验 (*in vivo*) 和体外试验 (*in vitro*)^[98]。体外模拟消化系统模型中生理原理提取模型 (PBET) 操作简单、快速、易于控制、成本低，且测定结果与元素的生物有效性相关性较强，因此，可用该方法评估小麦全粒及胚乳中 Se 的生物可给性方法^[99-101]。目前已对谷类、豆类和绿叶蔬菜等开展了硒生物可给性的研究^[98]，富硒地区玉米的硒生物可给性为 8.8%~22.5%^[102]，叶面喷施或土施 Se 后小麦全粒和面粉硒的生物有效性在 6%~38%^[75]，通常谷类作物的硒生物可给性较低在 10%~24%^[103]。因此，小麦籽粒胚乳 Se 强化标准不仅需要参考面粉中 Se 含量，同时还取决于人体从食物摄入的 Se 总量和对 Se 的吸收效率即 Se 的生物可给性。

3 叶面喷施锌与硒的应用现状

3.1 锌与硒生物强化应用技术探索

从前面章节的讨论可以看出，实现小麦籽粒 Zn、Se 单独生物强化的喷施技术已较为成熟，且籽粒强化效果总体良好，但一般需要进行 2~3 次田间作业，费工费时，生物强化小麦价格没有优势，没有带来应有的经济收益，因而该技术在生产中极难推广。

灌浆期小麦根系会渐趋衰老，对水分养分吸收

能力不断下降，干旱干热风胁迫频繁且病虫害高发。近年来，我国小麦生产中广泛采用“一喷三防”组合式技术，即将杀虫剂、杀菌剂、叶面肥 (KH_2PO_4)、抗旱剂 (黄腐酸) 等配制成混合溶液进行喷雾作业，起到防治病虫害、抗干热风、抗倒伏、增加小麦粒重等作用，在北方麦区得到大面积推广，并且取得了很好的应用效果。该措施一般会在小麦花前和灌浆前期分别喷施 1 次，这两个喷施时期尤其是灌浆前期与喷施 Zn、Se 肥进行生物强化的时期十分吻合，如能在实际生产中将 Zn、Se 肥纳入“一喷三防”作业中，可简化小麦籽粒 Zn、Se 强化所需的额外劳动力投入，意义匪浅。

“一喷三防”混合液的核心农药如三唑酮、吡虫啉、高效氯氰菊酯等均为分子量小于 500 的内吸式有机小分子，需先进入植株体内然后再转运到病害部位，进而被病原微生物或害虫吸收而发挥其作用，而且添加表面活性剂时它们的溶解性会显著增大^[104]。 Zn^{2+} 与有机物配合时，有机小分子中—COOH 基会失去 H^+ 变成 COO—基，再与金属离子以电价键结合，进而形成稳定的金属复合物^[105]； ZnCl_2 与三唑酮在乙醇中合成了 Zn-三唑酮复合物^[106]；在常温常压下， Zn^{2+} 遇到 4-酰基吡啶啉酮形成以金属离子为中心的四面体^[107]。关于 Zn 与农药混合液的研究也表明， $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与三唑酮或吡虫啉在水中混合后会形成可溶于水的 Zn-农药复合物，不会显著影响溶液中 Zn^{2+} 的浓度，同时还会增加农药自身的溶解度^[108]。研究发现，Zn 或 Se 与一种或多种农药配合喷施不影响小麦产量和病虫害防治效果，也不会降低 Zn 或 Se 的生物强化效果，与吡虫啉配合还能进一步提高小麦籽粒富 Zn 效果 (表 1)。多种微量元素配合喷施进行多种元素同步强化的研究也有报道^[26-27]。将微肥纳入“一喷三防”喷施液，能够在不降低经济收益的同时提高小麦籽粒 Zn、Se 等营养元素含量，是将生物强化与实际农艺措施结合的可行措施。

3.2 叶面喷施锌与硒的互作及可能原因

当微肥同时加入“一喷三防”混合液，进行多种元素同步强化时还需注意元素间的相互作用。Zn 与 Se 这两种元素并不是独立地发挥其生物学作用，用同位素标记小麦中的 Zn、Se，然后将小麦喂给小鼠，测定小鼠对这两种元素的吸收量，结果表明这两种元素在一定条件下存在拮抗作用，由于 Zn 和 Se 两个元素轨道电子的分布是不同的，不可能是直接的拮抗剂，推测两个元素可能竞争共同的配体和

表 1 不同配合喷施处理下小麦籽粒 Zn 或 Se 含量 (mg/kg)

Table 1 The Zn or Se concentration in wheat grains as affected by co-foliar application of Zn/Se with chemicals

国家/地区 Countries/regions	喷施处理 Foliar application treatment	Zn	Se	参考文献 Reference
印度 India	ZnSO ₄ +丙环唑 Propiconazole	31.7~43.6		[109]
印度 India	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	44.0~51.6	0.18~0.73	[26]
巴基斯坦 Pakistan	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid	22.6~41.5		[109]
巴基斯坦 Pakistan	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	40.3~55.6	0.22~0.45	[26]
巴西 Brazil	ZnSO ₄ +唑菌胺酯 Pyraclostrobin+氟环唑 Epoxiconazol	45.7~53.5		[109]
土耳其 Turkey	ZnSO ₄ +溴氰菊酯 Deltamethrin	31.1~42.3		[109]
赞比亚 Zambia	ZnSO ₄ +代森锰锌 Mancozeb	48.3~51.8		[109]
墨西哥 Mexico	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	53.4~53.8	0.19~0.21	[26]
南非 South Africa	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	42.1~62.0	0.56~0.68	[26]
土耳其 Turkey	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	33.7~53.6	0.16~0.34	[26]
河北曲周 Quzhou, Hebei	ZnSO ₄ +氧化乐果 Omethoate	37.2~38.5		[109]
河北曲周 Quzhou, Hebei	ZnSO ₄ +啉虫脒 Acetamiprid	58.4		[110]
河北曲周 Quzhou, Hebei	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid	56.6		[110]
河北曲周 Quzhou, Hebei	ZnSO ₄ +NaSeO ₄ +KIO ₃ +FeEDTA	42.6~50.4	0.14~0.30	[26]
陕西三原 Sanyuan, Shaanxi	Na ₂ SeO ₃ +吡虫啉 Imidacloprid		0.76	[81]
陕西三原 Sanyuan, Shaanxi	Na ₂ SeO ₃ +三唑酮 Triadimefon		0.84	[81]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid+KH ₂ PO ₄	47.3~48.9		[47]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid+KH ₂ PO ₄ +氨基酸 Amino acid	53.3~61.3		[47]
陕西永寿 Yongshou, Shaanxi	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid	34.2~41.9		[109]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +黄腐酸 Fulvic acid	44.9~46.9		[45]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +吡虫啉 Imidacloprid	43.2~81.0		[70]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	Na ₂ SeO ₃ +吡虫啉 Imidacloprid+KH ₂ PO ₄		1.33	[81]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	Na ₂ SeO ₃ +三唑酮 Triadimefon+KH ₂ PO ₄		1.57	[81]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +Na ₂ SeO ₃	63.0~67.8	0.30~0.70	[30]
陕西杨凌 Yangling, Shaanxi	ZnSO ₄ +CH ₄ N ₂ O+K ₂ SO ₄ +MnSO ₄ +H ₃ BO ₃	42.6~47.1		[111]

迁移位点^[112]; 在非缓冲系统中使用极谱法研究亚硒酸钠、硒酸钠、硒蛋氨酸、硒脲和金属离子 (Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺) 相互作用的实验发现, 当 SeO₃²⁻与 Zn²⁺共存时, 亚硒酸盐浓度增加到 1×10⁻³ mol/L 时会导致溶液的 pH 值升高, 此时亚硒酸根离子和氢氧根离子存在竞争, 可能与 Zn²⁺形成难溶化合物 ZnSeO₃^[113]。

Zn 和 Se 在低浓度时均能明显改善作物产量和品质, 在高浓度时有毒性, 进入土壤或植物系统后, Zn 与 Se 间为拮抗作用还是协同作用的结果不一致。在小白菜试验中, Zn 和 Se 配施可以同时促进小白菜对 Zn、Se 的吸收^[114]。水稻土培试验和苜蓿田间试验证实 Zn-Se 配施可以促进二者对 Se 的吸收, 抑制苜

蓿对 Zn 的吸收^[115-116]。水稻田间试验也表明, 叶面喷施不同浓度的亚硒酸钠和硫酸锌对 Zn、Se 的吸收无影响^[100]。有研究认为 Zn、Se 配合喷施可增加小麦籽粒中的 Zn 含量^[49], 也有研究认为不影响 Zn 含量但降低籽粒 Se 含量^[47]。在供 Zn 充足的条件下, 高 Se 对植物的伤害减小, 在缺 Zn 时, 施 Se 能促进作物生长, 可能是高 Se 浓度下 Zn 对 Se 有解毒作用, Se 在缺 Zn 条件可能对 Zn 发挥“保留/替代”作用, 参与 Zn 的一些代谢过程^[117]。总体来说, Zn、Se 间相互作用主要与 Zn、Se 配合喷施的比例有关, 对 Zn 而言, Se 加入籽粒 Zn 含量提高或不变, 对 Se 而言, 与低浓度 Zn 配合喷施时籽粒 Se 含量提高或不

变,与高浓度 Zn 配合喷施籽粒 Se 含量降低, Zn 与 Se 间的相互作用差异与物种、作物品种、时期等不同有关。因此,若在简约化措施下实现 Zn、Se 同步生物强化,还需进一步研究两者间的交互作用,确定合理的配合喷施浓度。

4 展望

人体补充锌硒要遵循科学原则,长期进食过低或过高 Zn、Se 含量的食物都会影响人体健康,成人需锌量为 3~4 mg/d,安全上限 6.4 mg/d,硒摄入的安全范围为 50~250 $\mu\text{g}/\text{d}$ ^[17, 68, 118]。我国对富 Zn 富 Se 小麦的研究与实际产业发展的对接尚处于初级阶段,理论研究、技术储备与生产实践不同步,富 Zn 富 Se 食品尚未形成规模化和产业链,额外经济效益有限,因此难以推广应用。

从目前及未来一段时间看,探索提高小麦籽粒尤其是胚乳中 Zn、Se 含量和有机态 Zn、Se 含量的措施,揭示其科学机制及与实际应用技术的对接,已经或即将成为多学科关注的前沿领域,对于构建农作物 Zn、Se 强化理论、保证食品安全和改善人体健康具有重要科学意义。展望未来,针对小麦 Zn、Se 生物强化的研究现状需要重点关注以下 3 个方面:首先,深入研究 Zn 与 Se 及其他营养元素的相互作用,针对不同人群的需求,充分利用多学科、多技术相结合的方式,调控富 Zn 富 Se 小麦产品中不同形态 Zn、Se 累积,拓展产业链条并提升附加值,从而实现富 Zn 富 Se 小麦全产业链的绿色发展;其次,关于叶面喷施进行 Zn、Se 强化的生理与分子机制揭示不足,随着现代分子生物学及生物信息学的发展,可以采用多组学关联分析研究生物强化小麦籽粒中 Zn、Se 累积机制;最后,建议政府统筹规划发展富 Zn 富 Se 小麦生产,重点扶持富 Zn 富 Se 产品生产经营公司,并给予公司和种植户必要的资金支持和补助力度,加快制定富 Zn 富 Se 农业产品和食品质量标准并予以监督检查,促进富 Zn 富 Se 产业的良性发展。

参考文献:

- [1] Broadley M R, White P J, Hammond J P, *et al.* Zinc in plants[J]. *New Phytologist*, 2007, 173(4): 677–702.
- [2] Marschner P. Marschner's mineral nutrition of higher plants[M]. London: Elsevier/Academic Press, 2012.
- [3] 王子腾, 耿元波. 国内外主要粮食作物对施用锌肥响应的研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(3): 805–816.
Wang Z T, Geng Y B. Research advances on the response of main food crops to zinc fertilization at China and abroad[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(3): 805–816.
- [4] 张建军, 樊廷录. 小麦锌营养研究进展[J]. *作物杂志*, 2008, (4): 19–23.
Zhang J J, Fan T L. Research progress of zinc nutrition in wheat[J]. *Crops*, 2008, (4): 19–23.
- [5] Di X, Qin X, Zhao L, *et al.* Selenium distribution, translocation and speciation in wheat (*Triticum aestivum* L.) after foliar spraying selenite and selenate[J]. *Food Chemistry*, 2023, 400: 134077.
- [6] Dinh Q T, Cui Z, Huang J, *et al.* Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review[J]. *Environment International*, 2018, 112: 294–309.
- [7] Dionisio G, Uddin M, Vincze E. Enrichment and identification of the most abundant zinc binding proteins in developing barley grains by zinc-IMAC capture and nano LC-MS/MS[J]. *Proteomes*, 2018, 6(1): 3–24.
- [8] Zeng H Q, Wu H C, Yan F, *et al.* Molecular regulation of zinc deficiency responses in plants[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2021, 261: 153419.
- [9] Lowe N M, Hall A G, Broadley M R, *et al.* Preventing and controlling zinc deficiency across the life course: A call to action[J]. *Advances in Nutrition*, 2024, 15(3): 100181.
- [10] Yan G X, Wu L, Hou M Y, *et al.* Effects of selenium application on wheat yield and grain selenium content: A global meta-analysis[J]. *Field Crops Research*, 2024, 307: 109266.
- [11] Zhao Q Y, Xu S J, Zhang W S, *et al.* Identifying key drivers for geospatial variation of grain micronutrient concentrations in major maize production regions of China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115114.
- [12] White P J. Selenium accumulation by plants[J]. *Annals of Botany*, 2016, 117(2): 217–235.
- [13] White P J, Broadley M R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets—iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine[J]. *New Phytologist*, 2009, 182(1): 49–84.
- [14] Wang M, Kong F M, Liu R, *et al.* Zinc in wheat grain, processing, and food[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2020, 7: 124.
- [15] Wang M, Ali F, Qi M X, *et al.* Insights into uptake, accumulation, and subcellular distribution of selenium among eight wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars supplied with selenite and selenate[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111544.
- [16] Xue Y F, Li X J, Yan W, *et al.* Biofortification of different maize cultivars with zinc, iron and selenium by foliar fertilizer applications[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2023, 14: 1144514.
- [17] Hotz C, Brown K. Assessment of the risk of deficiency in populations and options for its control[M]. New York: United Nations University Press, 2004.
- [18] Cakmak I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification?[J]. *Plant and Soil*, 2008, 302(1/2): 1–17.
- [19] Velu G, Ortiz-Monasterio I, Cakmak I, *et al.* Biofortification strategies to increase grain zinc and iron concentrations in wheat[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 59(3): 365–372.
- [20] Borrill P, Connorton J M, Balk J, *et al.* Biofortification of wheat

- grain with iron and zinc: Integrating novel genomic resources and knowledge from model crops[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2014, 5: 53.
- [21] Peleg Z, Saranga Y, Yazici A, *et al.* Grain zinc, iron and protein concentrations and zinc-efficiency in wild emmer wheat under contrasting irrigation regimes[J]. *Plant and Soil*, 2008, 306(1/2): 57–67.
- [22] Zhang Y Q, Deng Y, Chen R Y, *et al.* The reduction in zinc concentration of wheat grain upon increased phosphorus-fertilization and its mitigation by foliar zinc application[J]. *Plant and Soil*, 2012, 361(1/2): 143–152.
- [23] Deng X F, Liu K Z, Li M F, *et al.* Difference of selenium uptake and distribution in the plant and selenium form in the grains of rice with foliar spray of selenite or selenate at different stages[J]. *Field Crops Research*, 2017, 211: 165–171.
- [24] Myers S S, Zanutti A, Kloog I, *et al.* Increasing CO₂ threatens human nutrition[J]. *Nature*, 2014, 510: 139–142.
- [25] Palmgren M G, Clemens S, Williams L E, *et al.* Zinc biofortification of cereals: Problems and solutions[J]. *Trends in Plant Science*, 2008, 13(9): 464–473.
- [26] Zou C Q, Du Y F, Rashid A, *et al.* Simultaneous biofortification of wheat with zinc, iodine, selenium, and iron through foliar treatment of a micronutrient cocktail in six countries[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(29): 8096–8106.
- [27] Cakmak I, Marzorati M, Van den Abbeele P, *et al.* Fate and bioaccessibility of iodine in food prepared from agronomically biofortified wheat and rice and impact of cofertilization with zinc and selenium[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(6): 1525–1535.
- [28] Wang M, Li B Q, Li S, *et al.* Selenium in wheat from farming to food[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(51): 15458–15467.
- [29] Zhao A Q, Zhang L S, Ning P, *et al.* Zinc in cereal grains: Concentration, distribution, speciation, bioavailability, and barriers to transport from roots to grains in wheat[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(28): 7917–7928.
- [30] Ning P, Zhang XY, Wu T Q, *et al.* Biofortification of wheat with zinc as affected by foliar applications of zinc, pesticides, phosphorus and biostimulants[J]. *Crop and Pasture Science*, 2021, 73(2): 3–12.
- [31] Pottier M, Masclaux-Daubresse C, Yoshimoto K, Thomine A. Autophagy as a possible mechanism for micronutrient remobilization from leaves to seeds[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2014, 5: 11.
- [32] Wiggerhauser M, Bigalke M, Imseng M, *et al.* Zinc isotope fractionation during grain filling of wheat and a comparison of zinc and cadmium isotope ratios in identical soil-plant systems[J]. *New Phytologist*, 2018, 219(1): 195–205.
- [33] Sánchez E, García-Bañuelos M L, Sida-Arreola J P. Biofortification promising approach to increasing the content of iron and zinc in staple food crops[J]. *Journal of Elementology*, 2014, 19(3): 865–888.
- [34] Welch R M, Graham R D. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2004, 55: 353–364.
- [35] Hussain S, Maqsood M A, Rengel Z, Aziz T. Biofortification and estimated human bioavailability of zinc in wheat grains as influenced by methods of zinc application[J]. *Plant and Soil*, 2012, 361(1/2): 279–290.
- [36] Yilmaz A, Ekiz H, Torun B, *et al.* Effect of different zinc application methods on grain yield and zinc concentration in wheat cultivars grown on zinc-deficient calcareous soils[J]. *Journal of Plant Nutrition*, Philadelphia, 1997, 20(4/5): 461–471.
- [37] Kalayci M, Torun B, Eker S, *et al.* Grain yield, zinc efficiency and zinc concentration of wheat cultivars grown in a zinc-deficient calcareous soil in field and greenhouse[J]. *Field Crops Research*, 1999, 63(1): 87–98.
- [38] Torun B, Bozbay G, Gultekin I, *et al.* Differences in shoot growth and zinc concentration of 164 bread wheat genotypes in a zinc-deficient calcareous soil[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2000, 23(9): 1251–1265.
- [39] Cakmak I, Pfeiffer W H, McClafferty B. Review: Biofortification of durum wheat with zinc and iron[J]. *Cereal Chemistry Journal*, 2010, 87(1): 10–20.
- [40] Zou C Q, Zhang Y Q, Rashid A, *et al.* Biofortification of wheat with zinc through zinc fertilization in seven countries[J]. *Plant and Soil*, 2012, 361(1/2): 119–130.
- [41] Zhao A Q, Tian X H, Cao Y X, *et al.* Comparison of soil and foliar zinc application for enhancing grain zinc content of wheat when grown on potentially zinc-deficient calcareous soils: Foliar application of Zn to enhance grain Zn content[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(10): 2016–2022.
- [42] Zhang Y Q, Sun Y X, Ye Y L, *et al.* Zinc biofortification of wheat through fertilizer applications in different locations of China[J]. *Field Crops Research*, 2012, 125: 1–7.
- [43] Nie Z J, Wang L L, Zhao P, *et al.* Metabolomics reveals the impact of nitrogen combined with the zinc supply on zinc availability in calcareous soil via root exudates of winter wheat (*Triticum aestivum*) [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2023, 204: 108069.
- [44] Lu X C, Cui J, Tian X H, *et al.* Effects of zinc fertilization on zinc dynamics in potentially zinc-deficient calcareous soil[J]. *Agronomy Journal*, 2012, 104(4): 963–969.
- [45] Wang S X, Zhang X Y, Liu K, *et al.* Improving zinc concentration and bioavailability of wheat grain through combined foliar applications of zinc and pesticides[J]. *Agronomy Journal*, 2019, 111(3): 1478–1487.
- [46] Ning P, Wang S X, Fei P W, *et al.* Enhancing zinc accumulation and bioavailability in wheat grains by integrated zinc and pesticide application[J]. *Agronomy*, 2019, 9: 530.
- [47] Ning P, Fei P W, Wu T Q, *et al.* Combined foliar application of zinc sulphate and selenite affects the magnitude of selenium biofortification in wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Food and Energy Security*, 2021, 11(1): e342.
- [48] Zhang T, Sun H D, Lv Z Y, *et al.* Using synchrotron-based approaches to examine the foliar application of ZnSO₄ and ZnO nanoparticles for field-grown winter wheat[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(11): 2572–2579.
- [49] Lončarić Z, Ivezić V, Kerovec D, Rebekić A. Foliar zinc-selenium and nitrogen fertilization affects content of Zn, Fe, Se, P, and Cd in wheat grain[J]. *Plants*, 2021, 10(8): 1549.

- [50] Moore K L, Zhao F J, Gritsch C S, *et al.* Localisation of iron in wheat grain using high resolution secondary ion mass spectrometry [J]. *Journal of Cereal Science*, 2012, 55(2): 183–187.
- [51] Brouns F, Hemery Y, Price R, Anson N M. Wheat aleurone: Separation, composition, health aspects, and potential food use[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, 52(6): 553–568.
- [52] Olsen O A. The modular control of cereal endosperm development [J]. *Trends in Plant Science*, 2020, 25(3): 279–290.
- [53] Ajiboye B, Cakmak I, Paterson D, *et al.* X-ray fluorescence microscopy of zinc localization in wheat grains biofortified through foliar zinc applications at different growth stages under field conditions[J]. *Plant and Soil*, 2015, 392(1/2): 357–370.
- [54] Wang Y X, Specht A, Horst W J. Stable isotope labelling and zinc distribution in grains studied by laser ablation ICP-MS in an ear culture system reveals zinc transport barriers during grain filling in wheat[J]. *New Phytologist*, 2011, 189(2): 428–437.
- [55] Andresen E, Peiter E, Küpper H. Trace metal metabolism in plants[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2018, 69(5): 909–954.
- [56] Kamaral C, Neate S M, Gunasinghe N, *et al.* Genetic biofortification of wheat with zinc: Opportunities to fine-tune zinc uptake, transport and grain loading[J]. *Physiologia Plantarum*, 2022, 174(1): e13612.
- [57] Persson D P, Bang T C, Pedas P R, *et al.* Molecular speciation and tissue compartmentation of zinc in durum wheat grains with contrasting nutritional status[J]. *New Phytologist*, 2016, 211(4): 1255–1265.
- [58] Kyriacou B, Moore K L, Paterson D, *et al.* Localization of iron in rice grain using synchrotron X-ray fluorescence microscopy and high resolution secondary ion mass spectrometry[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 59(2): 173–180.
- [59] Lombi E, Smith E, Hansen T H, *et al.* Megapixel imaging of (micro) nutrients in mature barley grains[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2011, 62(1): 273–282.
- [60] Xue Y F, Eagling T, He J, *et al.* Effects of nitrogen on the distribution and chemical speciation of iron and zinc in pearling fractions of wheat grain[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(20): 4738–4746.
- [61] Kutman U B, Yildiz B, Cakmak I. Improved nitrogen status enhances zinc and iron concentrations both in the whole grain and the endosperm fraction of wheat[J]. *Journal of Cereal Science*, 2011, 53(1): 118–125.
- [62] Gharibzahedi S M T, Jafari S M. The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2017, 62: 119–132.
- [63] 刘庆, 田侠, 史衍玺. 施硒对小麦籽粒硒富集、转化及蛋白质与矿物质元素含量的影响[J]. *作物学报*, 2016, 42(5): 778–783.
- Liu Q, Tian X, Shi Y X. Effects of Se application on Se accumulation and transformation and content of gross protein and mineral elements in wheat grain[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2016, 42(5): 778–783.
- [64] Singla-Pareek S L, Yadav S K, Pareek A, *et al.* Transgenic tobacco overexpressing glyoxalase pathway enzymes grow and set viable seeds in zinc-spiked soils[J]. *Plant Physiology*, 2006, 140(2): 613–623.
- [65] Schneider T, Persson D P, Husted S, *et al.* A proteomics approach to investigate the process of Zn hyperaccumulation in *Nocca caerulescens* (J & C. Presl) F. K. Meyer[J]. *The Plant Journal*, 2013, 73(1): 131–142.
- [66] Shu N, Zhou T, Hovmöller S. Prediction of zinc-binding sites in proteins from sequence[J]. *Bioinformatics*, 2008, 24(6): 775–782.
- [67] Yu B G, Liu Y M, Chen X X, *et al.* Foliar zinc application to wheat may lessen the zinc deficiency burden in rural Quzhou, China[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2021, 8: 697817.
- [68] Miller L V, Krebs N F, Hambidge K M. A mathematical model of zinc absorption in humans as a function of dietary zinc and phytate [J]. *The Journal of Nutrition*, 2007, 137(1): 135–141.
- [69] Cakmak I, Kalayci M, Kaya Y, *et al.* Biofortification and localization of zinc in wheat grain[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(16): 9092–9102.
- [70] 李雅菲, 师江澜, 吴天琪, 等. 锌与吡虫啉配合喷施对小麦籽粒富锌效果及蛋白质组分的影响[J]. *中国农业科学*, 2022, 55(3): 514–528.
- Li Y F, Shi J L, Wu T Q, *et al.* Effects of combined foliar application of zinc with imidacloprid on zinc enrichment and protein components content in wheat grain[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2022, 55(3): 514–528.
- [71] Lyons G H, Genc Y, Stangoulis J C R, *et al.* Selenium distribution in wheat grain, and the effect of postharvest processing on wheat selenium content[J]. *Biological Trace Element Research*, 2005, 103(2): 155–168.
- [72] 王彤, 周晨霓, 吴长龙. 小麦农艺硒强化研究进展[J]. *黑龙江农业科学*, 2022, (3): 87–92.
- Wang T, Zhou C N, Wu C L. Research progress of selenium enhancement in wheat agronomy[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2022, (3): 87–92.
- [73] Nawaz F, Ashraf M Y, Ahmad R, *et al.* Supplemental selenium improves wheat grain yield and quality through alterations in biochemical processes under normal and water deficit conditions[J]. *Food Chemistry*, 2015, 175: 350–357.
- [74] 陈泊宁. 冬小麦施硒技术及施硒效果探究[D]. 湖北武汉: 华中农业大学硕士学位论文, 2020.
- Chen B N. Research on the effect of selenium application technology in winter wheat[D]. Wuhan, Hubei: MS Thesis of Huazhong Agricultural University, 2020.
- [75] 王敏. 施硒方式对小麦硒吸收、转运和形态分布的影响及机制[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2021.
- Wang M. Effect of selenium application methods on selenium uptake, transport and speciation in wheat (*Triticum aestivum* L.) and its mechanism[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2021.
- [76] Ali F, Peng Q, Wang D, *et al.* Effects of selenite and selenate application on distribution and transformation of selenium fractions in soil and its bioavailability for wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 8315–8325.
- [77] Liang Y, Chen Y X, Liu D, *et al.* Effects of different selenium application methods on wheat (*Triticum aestivum* L.) biofortification

- and nutritional quality[J]. *Phyton*, 2020, 89(2): 423–435.
- [78] Wang Q, Huang S Y, Huang Q Q, *et al.* Absorption and biotransformation of selenomethionine and selenomethionine-oxide by wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Plants*, 2024, 13(3): 380.
- [79] Newman R, Waterland N, Moon Y, Tou J C. Selenium biofortification of agricultural crops and effects on plant nutrients and bioactive compounds important for human health and disease prevention: A review[J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2019, 74(4): 449–460.
- [80] Boldrin P F, Faquin V, Ramos S J, *et al.* Soil and foliar application of selenium in rice biofortification[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2013, 31(2): 238–244.
- [81] 费沛雯. 锌硒与农药及磷配合喷施对小麦富集锌硒的影响[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2020.
Fei P W. Selenium and zinc biofortification of wheat grains through simultaneous foliar application of selenium and zinc or pesticides and phosphorus[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2020.
- [82] Fisher B, Yarmolinsky D, Abdel-Ghany S, *et al.* Superoxide generated from the glutathione-mediated reduction of selenite damages the iron-sulfur cluster of chloroplastic ferredoxin[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2016, 106: 228–235.
- [83] Hu C X, Nie Z J, Shi H Z, *et al.* Selenium uptake, translocation, subcellular distribution and speciation in winter wheat in response to phosphorus application combined with three types of selenium fertilizer[J]. *BMC Plant Biology*, 2023, 23(1): 224.
- [84] 于荣. 黄土高原典型缺硒区不同价态硒和施硒方式对小麦产量和硒含量的影响[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2015.
Yu R. Effects of different valence selenium and its applications on wheat yield and selenium content in the typical selenium deficient area of the Loess Plateau[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2015.
- [85] Zhang D, Zhang N, Hou Z N, *et al.* Effects of different application methods of selenite and selenate on selenium distribution within wheat[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2018, 41(20): 2729–2740.
- [86] 唐玉霞, 王慧敏, 吕英华, 等. 冬小麦硒素吸收积累特性及叶面喷硒效应的研究[J]. 华北农学报, 2010, 25(增刊): 198–201.
Tang Y X, Wang H M, Lu Y H, *et al.* Selenium absorption and accumulation characteristics of winter wheat and effects of foliar spray of selenium[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2010, 25(S): 198–201.
- [87] 唐玉霞, 王慧敏, 杨军方, 吕英华. 河北省冬小麦硒的含量及其富硒技术研究[J]. 麦类作物学报, 2011, 31(2): 347–351.
Tang Y X, Wang H M, Yang J F, Lü Y H. Studies on the selenium content and selenium enriched technique of winter wheat in Hebei Province[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2011, 31(2): 347–351.
- [88] Wang M, Ali F, Wang M K, *et al.* Understanding boosting selenium accumulation in wheat (*Triticum aestivum* L.) following foliar selenium application at different stages, forms, and doses[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(1): 717–728.
- [89] Hawkesford M J, Zhao F J. Strategies for increasing the selenium content of wheat[J]. *Journal of Cereal Science*, 2007, 46(3): 282–292.
- [90] Moore K L, Schröder M, Lombi E, *et al.* NanoSIMS analysis of arsenic and selenium in cereal grain[J]. *New Phytologist*, 2010, 185(2): 434–445.
- [91] Hadrup N, Ravn-Haren G. Acute human toxicity and mortality after selenium ingestion: A review[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2020, 58: 126435.
- [92] Farooq M R, Zhang Z Z, Yuan L X, *et al.* Characterization of selenium speciation in Se-enriched crops: Crop selection approach [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, 72(7): 3388–3396.
- [93] Zhang Y, Cartland S P, Henriquez R, *et al.* Selenomethionine supplementation reduces lesion burden, improves vessel function and modulates the inflammatory response within the setting of atherosclerosis[J]. *Redox Biology*, 2020, 29: 101409.
- [94] 李韬, 孙发宇, 龚盼, 等. 施纳米硒对小麦籽粒硒含量及其品质性状的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(2): 427–433.
Li T, Sun F Y, Gong P, *et al.* Effects of nano-selenium fertilization on selenium concentration of wheat grains and quality-related traits[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2017, 23(2): 427–433.
- [95] Atkins J F, Gesteland R F. The twenty-first amino acid[J]. *Nature*, 2000, 407: 463–464.
- [96] 向东山. 富硒小麦籽粒中硒分布规律的研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 52–54.
Xiang D S. Study on distribution law and combined form of selenium in selenium-enriched wheat grain[J]. *Food Science*, 2008, 29(9): 52–54.
- [97] Ismail M S, Nawaz F, Shehzad M A, *et al.* Selenium biofortification impacts nutritional composition and storage proteins in wheat grains[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 127: 105961.
- [98] Moreda-Piñeiro J, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. In vivo and in vitro testing for selenium and selenium compounds bioavailability assessment in foodstuff[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(4): 805–833.
- [99] Zhou F, Dinh Q T, Yang W X, *et al.* Assessment of speciation and in vitro bioaccessibility of selenium in Se-enriched *Pleurotus ostreatus* and potential health risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 185: 109675.
- [100] Fang Y, Zhang Y Y, Wang M Y, *et al.* In vitro bioaccessibility and speciation changes of selenium in *Pleurotus eryngii* during the growing stage[J]. *Food and Function*, 2018, 9(8): 4493–4499.
- [101] Zhou F, Li Y N, Ma Y Z, *et al.* Selenium bioaccessibility in native seleniferous soil and associated plants: Comparison between in vitro assays and chemical extraction methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143119.
- [102] Zhou X B, Yang J, Kronzucker H J, Shi W M. Selenium biofortification and interaction with other elements in plants: A review[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2020, 11: 586421.
- [103] Khanam A, Platel K. Bioaccessibility of selenium, selenomethionine and selenocysteine from foods and influence of heat processing on

- the same[J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 1293–1299.
- [104] 陈立, 徐汉虹. 新型烟碱型杀虫剂吡虫啉作用机制研究进展[J]. 湖北农学院学报, 1998, 18(1): 86–89.
Chen L, Xu H H. A review on the insecticidal mechanism of imidacloprid a new nicotinic insecticide[J]. *Journal of Hubei Agricultural College*, 1998, 18(1): 86–89.
- [105] 卢家烂, 袁自强. 有机-锌络合物稳定性的实验研究[J]. *地球化学*, 1986, 15(1): 66–77.
Lu J L, Yuan Z Q. Experimental studies of organic-Zn complexes and their stability[J]. *Geochimica*, 1986, 15(1): 66–77.
- [106] 张培志, 吴军, 龚钰秋, 等. 三唑酮氯化锌配合物的合成和晶体结构研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(7): 753–756.
Zhang P Z, Wu J, Gong Y Q, *et al.* Synthesis and crystal structure of triazolone zinc chloride complexes[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(7): 753–756.
- [107] 鹿娟娟. 4-酰基吡唑啉酮及其过渡金属配合物的合成、结构及性质[D]. 新疆乌鲁木齐: 新疆大学硕士学位论文, 2009.
Lu J J. Synthesis, structure and properties of 4-acyl pyrazolone derivatives[D]. Urumqi, Xingjiang: MS Thesis of Xinjiang University, 2009.
- [108] 陈娟. 硫酸锌与小麦生产中常用农药配合喷施对籽粒富锌的影响及可能机制[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2018.
Chen J. Effect of foliar ZnSO₄ application combined with commonly used pesticides in the production of wheat on zn-enrichment of grain and its possible mechanism[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2018.
- [109] Ram H, Rashid A, Zhang W, *et al.* Biofortification of wheat, rice and common bean by applying foliar zinc fertilizer along with pesticides in seven countries[J]. *Plant and Soil*, 2016, 403(1/2): 389–401.
- [110] Wang X Z, Liu D Y, Zhang W, *et al.* An effective strategy to improve grain zinc concentration of winter wheat, aphids prevention and farmers' income[J]. *Field Crops Research*, 2015, 184: 74–79.
- [111] 李雅菲. 锌与吡虫啉或其它微肥配合喷施对小麦籽粒富锌效果及蛋白组分的影响[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2022.
Li Y F. Effects of combined foliar application of zinc, with imidacloprid or other microfertilizers on zinc enrichment and protein components content in wheat grain[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2022.
- [112] House W A, Welch R M. Bioavailability of and interactions between zinc and selenium in rats fed wheat grain intrinsically labeled with ⁶⁵Zn and ⁷⁵Se[J]. *The Journal of Nutrition*, 1989, 119(6): 916–921.
- [113] Feroci G, Badiello R, Fini A. Interactions between different selenium compounds and zinc, cadmium and mercury[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 18(3): 227–234.
- [114] Dai H P, Wei S H, Skuza L, Jia G L. Selenium spiked in soil promoted zinc accumulation of Chinese cabbage and improved its antioxidant system and lipid peroxidation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180: 179–184.
- [115] Ei H H, Zheng T D, Farooq M U, *et al.* Impact of selenium, zinc and their interaction on key enzymes, grain yield, selenium, zinc concentrations, and seedling vigor of biofortified rice[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(14): 16940–16949.
- [116] Ramezani A, Sajedi N, Yarahmadi H. The effect of foliar application of iron, zinc, and selenium on nutrient uptake and yield of Alfalfa [J]. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 2016, 10(5): 557–562.
- [117] Mao H, Wang Z, Lyons G. Germination-enhancing and zinc-sparing roles for selenium in broccoli[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science*, 2015, 65(2): 141–149.
- [118] Brown K H, Hambidge K M, Ranun P. Zinc fortification of cereal flours: Current recommendations and research needs[J]. *Food and Nutrition Bulletin*, 2010, 31(1): S62–S74.

作者简介:

田霄鸿, 博士, 西北农林科技大学资源环境学院教授。兼任农业农村部西北旱地农业绿色低碳重点实验室主任、陕西省土壤学会副理事长等。主要研究方向为微量元素生物强化、土壤有机碳固持与地力提升、旱地养分资源高效利用。多年研究聚焦对小麦籽粒锌生物强化的理论与技术瓶颈的破解, 致力于揭示作物秸秆还田模式对土壤有机碳高效固持的调控机制, 研发利用有机物料提升地力的技术模式等。主持国家自然科学基金、国家重点研发计划等项目 20 余项。发表学术论文 230 余篇, 其中 SCI 论文 80 余篇, 编写教材 6 部, 专著和科普书籍各 2 部。获得国家科技进步二等奖 1 项 (排名第 5), 陕西省科学技术一等奖 2 项 (排名第 2、5)。

